



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

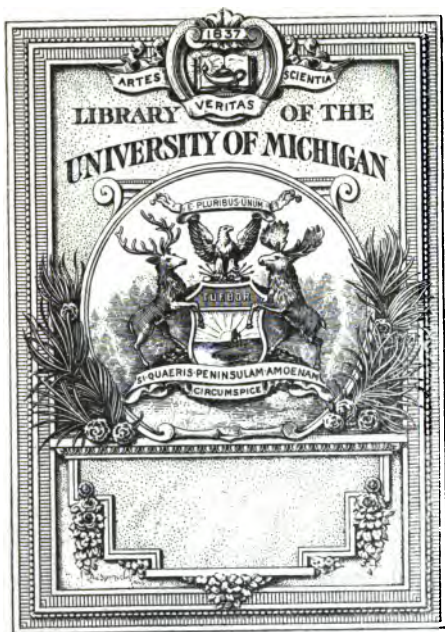
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Q II

1

J862

J o u r n a l
für
Chemie und Physik

in Verbindung
mit
mehreren Gelehrten

herausgegeben

vom

Dr. Fr. W. Schweigger-Seidel,
außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

LX. Band.

Mit fünf Kupfertafeln.

H a l l e,
bei Anton und Gelbcke.

1830.

J a h r b u c h
der
Chemie und Physik

XXX. Band. 62604

Mit fünf Kupfertafeln.

Unter besonderer Mitwirkung

der

*HH. Benédix, Breithaupt, Buchner, Duflos, Fechner,
Fromherz, Fufs, Göbel, Hünefeld, Kämtz, Kühn, Lampadius,
Landgrebe, Marx, Ohm, Schwabe, Schweigger,
Unverdorben und Weise*

herausgegeben

VOM

Dr. Fr. W. Schweigger - Seidel,

*, außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

H a l l e,
bei Anton und Gelbcke.

1830.

Jahrbuch
der
Chemie und Physik
für
1 8 3 0.

Herausgegeben

vom

Dr. Fr. W. Schweigger-Seidel,
außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.


Band III.

Mit fünf Kupfertafeln.

Halle,
bei Anton und Gelboke.

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

Krystallisations- und Wärme-Erscheinungen S. 1—17.

Ueber Ausdehnung der Körper beim Erstarren, vom Prof. Marx in Braunschweig S. 1—17.

Das Erstarren des geschmolzenen Schwefels in höheren Temperaturen 1 ist den analogen Erscheinungen, welche die in der Hitze gerinnenden Salze darbieten, anzureihen und als reines Wärmephänomen zu beurtheilen 3. Versuche über die Abkühlungszeiten des stark erhitzten schmelzenden Schwefels durch gleichförmige Temperatur-Intervalle bis zu seinem Festwerden 4 ff, wobei das verschiedene Verharren des Schwefels im flüssigen Zustand und die große Wärmemenge, welche beim Festwerden desselben entbunden wird, besonders auffallen 8. Ueber den Schmelzpunct des Schwefels und die (bis zu einer gewissen Gränze) mit *beschleunigter* Geschwindigkeit Statt findende Abkühlung desselben 9. — Erfolgreiche Wiederholung einiger älterer Versuche *Monge's* und *Vauquelin's*, die Ausdehnung krystallisirender Salze betreffend 10 (Vgl. S. 128). — Ueber die angebliche Ausdehnung des Gusseisens beim Erstarren 13. Ueber *Rudberg's* Versuche, die latente Wärme des Blei's und Zinn's, so wie ihrer Legirungen durch die Erkaltungs- methode zu messen *ebend.*, bei welchen letzteren der Thermometer meist auf *zwei* verschiedenen Puncten verweilte 14, indem sich beim Erstarren Gemenge von, nach stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzten, Legirungen und dem überschüssigen Metalle bilden 16. Ausdehnungserscheinung beim Erstarren einer Wismuthlegirung *ebend.* Freiwillige Zersetzung der Bronze beim Gusse 14 *Anm.*

Zur Electricitätslehre S. 17—59.

1. *Versuche über die elektromotorische Kraft in der geschlossenen Kette*, von Gust. Theod. Fechner S. 17—32.

Versuche zum directen Beweise, daß die Summe der elektromotorischen Kräfte von Zink-Zinn und Zinn-Kupfer gleich der elektromotorischen Kraft von Zink-Kupfer ist 19; ferner, daß die elektromotorischen Kräfte zweier nach dem Principe der Säule vereinigter Plattenpaare genau sich addiren oder von einander abziehen, je nach der gleichen oder entgegengesetzten Richtung ihrer Ströme 22; endlich, daß die elektromotorische Kraft bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist von der Beschaffenheit und den Dimensionen der Leitungsfähigkeit, so wie von der erregenden Oberfläche 26.

2. Versuche zu einer näheren Bestimmung der Natur unipolarer Leiter, von *G. S. Ohm* S. 32—59. (Schluß der S. 436 im vorigen Bande abgebrochenen Abhandlung.)

Ausdehnung der durch Leitungswiderstand bedingten unipolaren Erscheinungen der concentrirten Schwefelsäure auf andere unipolare Körper 32. Nachweisung einer zweiten (von der Theorie vorausgesagten) Klasse unipolarer Erscheinungen durch Gegenspannung 33 auf dem Wege des Experiments 34 ff, welche Gegenspannung indeß eine gewisse Größe nicht überschreiten kann 45. Elektrometrische Versuche zur Unterstützung dieser Thatsache 46. Kalische Körper rufen zwischen Metallen, die sie nicht angreifen, in eben der Weise positive unipolare Erscheinungen hervor, wie die Säuren negative, und zwar zum Theil in noch bedeutenderer Stärke 48. Concentrirte Auflösungen von Mittelsalzen bringen beide Erscheinungen zugleich hervor 50. Erstes Beispiel, wo eine Vermehrung des positiven Metalls in der einfachen Kette zu einer Verstärkung ihrer Wirkung ungleich mehr beiträgt als eine Vermehrung der negativen Metallfläche 51. Zusammenfassung einiger der für die Gesamtheit galvanischer und elektrochemischer Erscheinungen wichtigsten Gesichtspuncte, welche aus den angegebenen Versuchen hervorgehen 52.

Licht S. 60—74.

Ueber die neuesten Verbesserungen der Teleskope und Mikroskope in England, vom Prof. *Marx* (Fortsetzung der S. 176 des vorigen Bandes abgebrochenen Mittheilung) S. 60—74. (Hierzu Taf. I. Fig. 1.)

II. *Mikroskope.* — Einfache Mikroskope mit Fischlinsen 61. Monochromatische Beleuchtung 62. Ueber Mikroskope mit achromatischen Objectiven 64. Verfahren, die Bilder des Kalkspaths auszulöschen 65. *Wollaston's* neues Mikroskop 66. Ueber verschiedene dem Glase zu substituierende Materiale zu mikroskopischen Linsen 67 und Diamant- und Sapphir-Linsen insbesondere 69. Schwierigkeiten ihrer Darstellung und Verfahren dabei 70.

Zur Meteorologie S. 75—81.

1. Ueber den Gang des Barhygrometers, von *Melloni* S. 75—79.

Verfahren 75. Tafel der Beobachtungen 79.

Zusatz von *L. F. Kämtz* S. 79—80.

Gay-Lussac's und *Prinsep's* hierhergehörige Beobachtungen vergleichungsweise zusammengestellt.

2. Meteorologische Beobachtungen, nach dem Auftrage der Königl. Societät zu Edinburgh angestellt am 17. Jul. 1830 von Stunde zu Stunde an der Sternwarte zu Cracau, vom Dr. *Max Weise* S. 81.

Zur organischen Chemie S. 82—127.

1. Ueber das Sandarachharz, von *Otto Unverdorben* S. 82—91.

Es läßt sich in drei Harze: a) ein in Alkohol von 60° lösliches 82 b) ein in absoluten Alkohol und Aether leicht lösliches 84 und c) ein in Alkohol von 84° lösliches Harz, scheiden, deren Eigenschaften und Verbindungen näher angegeben werden 86. Ueber *Giese's* Sandaracin 91.

2. Ueber die organische Analyse und die Methoden, dieselbe zu bewerkstelligen, von *Henry* dem Sohn und *A. Plisson* S. 92 — 107. (Hierzu Taf. II.)

Haupteigenthümlichkeiten der von den Verfassern angewandten Methoden 92 *Anm.* Frühere Verfahrungsweisen und Mängel derselben 93. Wie die Verfasser diese zu umgehen suchten 97. Erster Apparat zur Elementaranalyse organischer Körper 99. Apparat zur Darstellung gasförmiger Säuren u. s. w. unter Abschlufs der Luft 101. Modificirter Apparat zur Analyse 103. Klassificirung der organischen Verbindungen zum Behufe der Analyse 105.

3. Ueber das Ulmin (*Ulmensäure, Humussäure*) und die *Azulm-*
insäure, von *Polydore Boullay* S. 107 — 123.

Neue Bildungsweisen der Ulminsäure 108. Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Zucker und Gegensatz in dem Verhalten des Rohr- und Traubenzuckers gegen Säuren und Alkalien 110. Die Ulminsäure verglichen mit dem Extractabsatz und der Gallussäure 111, welche als wasserhaltende Humussäure repräsentirt werden kann 112. Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Ulminsäure 113. Folgerungen für die Pflanzenökonomie 115. — *Azulm*insäure. Was der Verfasser darunter versteht 116 und Widerspruch, in welchen derselbe mit *Johnston* geräth, der diesen Körper, auf Versuche gestützt, als *starres Cyan* betrachtet 117 *Anm.* Bildungsweisen 117 und Bereitung desselben 118 Eigenschaften der gereinigten *Azulm*insäure 119 und angebliche Zusammensetzung 120. Ueber deren Bildung bei Lösung des Gulseisens in Salpetersäure 121 und bei Einwirkung dieser Säure auf Indig 122, so wie des Kali's auf thierischen Leim 125.

4. Ueber das Oxamid, von *Dumas* S. 125 — 127.

Dieser merkwürdige Körper, welcher durch trockene Destillation des oxalsauren Ammoniaks erhalten wird und 1½ MG. Wasserbestandtheile weniger als das wasserleere oxalsaure Ammoniak enthält, unter gewissen Umständen aber (namentlich durch Einwirkung von kaustischen Alkalien) in Oxalsäure und Ammoniak zerfällt, eröffnet eine ganz neue, viel umfassende Ansicht bisher noch unaufgehellter chemischer Processe.

Correspondenz - Nachrichten und andere vermischte Notizen S. 127 — 139.

1. Nachträgliche Bemerkungen über Flechtenroth und Ausdehnung der Körper beim Erstarren, vom Prof. *Marx* S. 127 — 129.

Gelungene Wiederholung des S. 10 erwähnten *Vauquelin*-schen Versuchs.

2. Ueber ein selbstzündendes Phosphorgemisch, von *Eduard Benedix* S. 129 — 133.

3. *Ueber Darstellung der Mangansäure und deren Verbindungen mit Schwefelsäure*, von *Hilnefeld* S. 133—139.
 4. *Ueber das Ptyalin*, von *Demselben* S. 139.

Literarischer Anhang S. 140—144.

Gelehrte Gesellschaften.

1. *Société Géologique de France* S. 140—143.
 2. *Auszüge aus den Verhandlungen der Pariser Akademie* S. 143—144.

Z w e i t e s H e f t.

Zur Meteorologie S. 145—173.

1. *Ueber den Samum*, von *L. F. Kämtz* S. 145—170.

Ableitung der Namen *Samum*, *Chamsin* 146 und *Harmattan* 147, womit in verschiedenen Gegenden wesentlich vollkommen identische Winde bezeichnet werden 148. Beschreibung der Localitäten, wo diese Winde wehen, und Würdigung der gangbaren, meist unwahren, oder übertriebenen Nachrichten davon, mit Nachweisung ihrer unlauteren Quellen 149. Als Hauptgrund ihrer Schädlichkeit scheinen nicht etwa giftige Bestandtheile der Luft, sondern lediglich die grofse Hitze und Trockenheit derselben betrachtet werden zu müssen 156. Ueber die grofse Spannung der atmosphärischen Elektricität zur Zeit des Chamsins und über den Ursprung dieses Windes 162. Ueber die Richtung dieser Winde 163 und die angeblichen Verschiedenheiten des Harmattans und Samums 164. Ueber die geographische Verbreitung dieser Winde, welche sich in vegetationsleeren Ebenen aller Continente der heißen Zone finden 166.

2. *Ueber ein sich in Sturm auflösendes Gewitter*, beobachtet in Dresden Abends am 13. Aug. 1830, von *W. A. Lampadius* S. 171—173.

Optik S. 173—184.

Ueber die neuesten Verbesserungen der Teleskope und Mikroskope in England, vom Prof. *Marx* in Braunschweig (Beschluß der S. 74 abgebrochenen Abhandlung.) S. 173—184.

Ueber *Robert Brown's* Beobachtungen der sogenannten freithätigen (*active*) Molecüle 174 und Einwendungen dagegen 175. Beobachtungen des Verfassers, welche die Zweifel nicht heben 177. Ueber die Spiegelmikroskope *Tulley's* 179 (vgl. Taf. I. Fig. 2) und *Amici's* nach der neuesten Construction 180 mit einer sinnreichen Vorrichtung zum Nachzeichnen der vergrößerten Objecte 182 (Fig. 3). Vorschlag des Verfassers zu demselben Zwecke 183.

Metalle und deren Verbindungen S. 184—203.

1. *Chemische Untersuchung einiger Phosphormetalle*, vom Dr. G. Landgrebe S. 184—197.

Phosphorarsenik 184 und beste Methode denselben zu bereiten 185 Analyse 186. — Neue Art von *Phosphorsilber* 187, von welchem nun 3 verschiedene Arten bekannt sind 189. — Meinungsverschiedenheiten über das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases zu Kupferlösung 198 wobei, nach wiederholten Versuchen des Verfassers, unter gewissen Umständen allerdings *Phosphorkupfer* gefällt wird, wie *Dumas* angiebt 194, unter anderen Umständen aber bloß metallisches Kupfer, nach *Rose's* Angabe 195. Erklärung dieser Erscheinung 195, wodurch die Angaben von *Dumas* einigermaßen berichtigt werden 196.

2. *Ueber zwei neue Doppelsalze aus Chlor, Zink und Platin*, vom Prof. Hünefeld in Greifswalde S. 197—203.

Doppelsalze aus Einfach Chlorplatin mit Chlor-Zink und aus Doppel Chlorplatin mit Chlor-Zink 197 Darstellung 198 Eigenschaften 199. 201 und Zusammensetzung derselben 200. 202.

Zur organischen Chemie S. 203—253.

1. *Ueber die organische Analyse und die Methoden dieselbe zu bewerkstelligen*, von Henry d. S. und A. Plisson (Fortsetzung von S. 107.) S. 203—242.

Bestimmung des *Kohlenstoffs* 204 in stickstofffreien, fixen 204 und flüchtigen 206, so wie in stickstoffhaltigen Substanzen 207. Bestimmung des *Wasserstoffs* nach den Volumen 209 mittelst Antimon-Kalium 210. Vorsichtsmafsregeln 211. Verfahren bei fixen 212 und bei flüchtigen Substanzen 213. Versuche zur Prüfung dieses Verfahrens 217. Bestimmung des *Stickstoffs* 219 in fixen 220 und flüchtigen Substanzen 221. Verschiedene Methoden zur Bestimmung des *Sauerstoffs* 222. Verfahren des Verfassers 226 bei fixen 227 und flüchtigen stickstofffreien 229, so wie bei stickstoffhaltigen Substanzen 231. Modification 233. Bestimmung des *Schwefels* in Form schwefeliger Säure, nach dem Volumen 234. Modificationen zu Gegenversuchen für den Sauerstoff 236. 238. Erklärung der Kupfertafel, (Taf. II.) welche die zur organischen Analyse dienenden Apparate vorstellt 241.

2. *Ueber Darstellung des Cinchonins und Chinins aus den bei Bereitung des schwefelsauren Chinins zurückbleibenden unkrystallisirbaren Mutterlaugen* S. 342—348.

Sertiirner's vermeintliches neues eigenthümliches Alkaloid in diesen Mutterlaugen, das *Chinoïdin*, ist nur ein Gemenge von Cinchonin und Chinin mit einem harzigen Stoffe 243. *Henry* und *Delondre's* Methode das Chinin und Cinchonin in reinem Zustande daraus abzuschcheiden ebend. *Guibourt's* Verfahren 245.

3. *Notiz über ein menschliches Fossil, welches in einem Travertin-Kalksteine bei Martres-de-Veyre gefunden und der Königl. Akademie der Wissenschaften am 3. Mai vorgezeigt worden ist*, von Julia Fontenelle S. 248—253.

Ueber frühere Thatfachen, welche das angebliche Vorkommen fossiler Menschenknochen zu bewähren schienen 249 und über den versteinerten Menschen des langen Felsens zu Fontaineblau insbesondere, welcher indeß, chemischen Untersuchungen zu Folge, bloß aus Sandstein bestand 250. Neues Vorkommen menschlicher Fossilien 251 durch chemische Analysen außer Zweifel gesetzt 252.

Correspondenz - Nachrichten und vermischte Notizen S. 253 — 257.

1. *Nachricht aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut in München, von A. Buchner* S. 253 — 256.

Ueber dessen Einrichtung und einige Arbeiten in demselben 254. Ueber den Blutfarbestoff *ebend.* Winke in medicinischer Hinsicht, den Spargel betreffend, und über einen neuen eigenthümlichen, subalkaloidischen Stoff in demselben; über einen gelben, gleichfalls subalkaloidischen (dem Rhabarber ähnlichen) Grundstoff in der Berberitzenwurzel, *Berberin*; über den narkotischen Bestandtheil der Bucheckern, *Fagin* 255; und über den Nektar der *Agave americana* 256.

2. *Zur Kenntniß der Pyrophosphorsäure und der Pyrophosphate, vom Prof. Hünefeld* S. 256 — 257.

Wahrscheinliche Existenz einer analogen Pyroarsensäure.

Literarischer Anhang.

Gelehrte Gesellschaften S. 258 — 264.

1. *Preisaufrage der k. k. allgemeinen Hofkammer in Wien, die Darstellung vollkommen reinen Kupfers bei den Hüttenwerken betreffend* S. 258 — 259.
2. *Preisaufrage der Soc. roy. de Sciences etc. zu Nancy* S. 259. Das Salicin betreffend.
3. *Auszüge aus den Verhandlungen der Pariser Akademie* S. 260 — 264.

Peschier über Darstellung des Salicins 260. *Buchner* über sein Salicin *ebend.* Anm. — *Lechevallier* gegen die Allgemeingültigkeit des Principes des Temperaturgleichgewichts, auf Versuche über Erhitzung von Wasser in glühenden Gefäßen gestützt 261. — *Dumas* über die Zusammensetzung des Harnstoffs und dessen Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak durch Schwefelsäure oder trockenes Kali, unter Bindung von Wasserbestandtheilen 261. — *Lecanel* über *Hümatosin* und *Globulin*, zwei Blutfarbestoffe *ebd.* — *Robiquet* und *Boutron-Charlard* über einen neuen Stoff in den bittern Mandeln, *Amygdalin*, und über die Umwandlung des flüchtigen Oeles derselben in Benzoëssäure 262. 263. — *Persoz* über die Verbindungen des Ammoniaks mit Chloriden 262. — *Dumas* über einen neuen Körper, der bei Zerlegung der concentrirten Essigsäure durch Chlor erhalten wird 263. — *Soubeyran* über neue Verbindungen bei Fällung des schwefelsauren Eisenoxydes und des ätzenden Quecksilbersublimats durch kohlensaure Alkalien 264.

Drittes Heft.

Zur Elektricitätslehre und Physiologie S. 265 — 407.

1. *Experimentelle und theoretische Zergliederung der Erscheinungen, welche die Elektricität im Frosche hervorbringt, nebst einem Anhang über die Natur des Tetanus und der Paralyse, und über die Art, wie diese beiden Krankheiten durch Elektricität zu behandeln sind, von Leopold Nobili zu Reggio* S. 265 — 304.

Marianini's Folgerungen 267 nur theilweise bewährt 269. Fünf Zustände der Erregbarkeit 271. Beobachtungen am bloßen Nerven 273. Theorie der Zuckungen 277 Gesetz der Contractionen 282. Schwankungen desselben 285. Eigenthümlicher Character der Contractionen nach Oeffnung des Kreises 288. Versuche mit Muskel und Nerv 289 und mit dem Muskel für sich 291. Eigenthümlicher Strom des präparirten Frosches 294, thermo-elektrischer Natur 296. Anderweitige Aufschlüsse, die er verschafft 297. Starrkrämpfe präparirter Frösche 299 und künstliche Hervorrufung ähnlicher Zustände 300, so wie Beschwichtigung derselben durch Elektricität 301. Winke für Aerzte 302. Ueber Anwendung der Elektricität bei Paralysen 303.

2. *Wirkungen der Säule auf lebende thierische Körper, beobachtet von Karl Matteucci* S. 305 — 307.

Versuche zur Bewährung der Analogie organischer Secretionen mit den elektrochemischen Zerlegungen anorganischer Verbindungen.

Zur Mineralogie S. 308 — 330.

1. *Bestimmung neuer Mineral-Specien von A. Breithaupt* S. 308 — 316. (Hierzu Taf. III. Fig. 1 — 2.)

I. Dystomer Peganith-Spath (Taf. III. Fig. 1 — 2) 308. — II. Hedyphan 310. — III. Polysphärit 311. — IV. Diatomer Antimon-Phyllit 313. — V. Dermatin 314.

2. *Ueber die Felsite und einige neue Specien ihres Geschlechtes* S. 316 — 330. (Hierzu Taf. III. Fig. 4 — 8.)

Ueber den Namen „Felsit“, womit die ehemaligen *Feldspathe* vom Verf. bezeichnet werden 316. — I. Orthoklastische Felsite: Adularer 317 und pegmatischer Felsit 318. Regelmäßige Verwachsungen und Milsdeutung derselben 319, insbesondere der sogenannten Ellbogener (Fig. 3 u. 4. u. 5) und Pavenoer Zwillinge (Fig. 6. 7 u. 8) 320. — II. Gedrehte Felsite: Valencianer 322, mikrokliner 324 und hypokliner Felsit 327. — III. Ueber die Schmelzgrade der Felsite 329.

Metalle und deren Verbindungen S. 330 — 338.

1. *Ueber schwefelsaure Zinksalze, vom Dr. O. B. Kühn* S. 330 — 345.

Verschiedene Hydrate des einfach schwefelsauren Zinkoxyds, deren Wassergehalt sich wie 1:2:(3):5:7 verhält 330 — 336. Löslichkeit dieses Salzes in absolutem Alkohol bei überschüssigem Säuregehalt 337. — Basisch schwefelsaures Zinkoxyd 337 ist $\frac{1}{2}$ saures und nicht $\frac{1}{3}$ saures 334 (345); dasselbe gilt vom basisch-schwefelsauren Kupferoxyd 343, während das basisch-schwefelsaure Kadmium- (und vielleicht auch Wismuth-) oxyd ein $\frac{1}{2}$ saures Salz ist 345.

2. *Ueber Darstellung des reinen Manganoxyduls*, vom Dr. W. E. Fufs S. 345—353 (Hierzu Taf. IV).

Schwierigkeiten bei der gewöhnlichen Darstellung und Aufbewahrung desselben, die theilweise Umwandlung in Oxyduloxyd zu vermeiden 345—350 und Apparat zur Verhütung dieses Uebelstandes 351 (Taf. IV).

3. *Ueber Darstellung von arsenfreiem Antimon und Nickel*, von Ad. Duflos S. 353—356.

Brechweinstein aus Arsen haltigem Antimon ist, gegen Sérulais's Behauptung, arsenhaltig 353. Methode, arsenfreies Antimon durch Behandlung von schwefelsaurem Antimon mit Flußspath und Schwefelsäure darzustellen 354, wozu eine Schale von Antimon, und nicht von Blei, angewandt werden muß, der reducirenden Wirkung wegen, welche letzteres Metall auf die Arsenikverbindungen ausübt 355. Nothwendige Rücksicht auf diese Erfahrung bei Anwendung des analogen, von Liebig angegebenen, Verfahrens zur Darstellung arsenfreien Nickeloxides 356.

4. *Ueber die Gegenwart des Kupfers in organischen Producten und dessen Ausscheidung*, von Ad. Duflos S. 357—360.

Das Verfahren von Jacquemyns, die Gegenwart des Kupfers im Brodte zu entdecken, bewährt sich als vollkommen zweckmäßig 357. Die große Genauigkeit desselben giebt aber zu einigen Bedenklichkeiten Anlaß 358, welche durch frühere Erfahrungen und durch die neueren Versuche von Sarzeau, über den Kupfergehalt mehrerer organischen Producte, nicht unbedeutende Bestätigung erhalten 359. Verfahren dieses Letzteren zur Bestimmung des Kupfers 359—361. Kupfergehalt der Chinarinde u. Färberröthe, des Kaffee's 361, des Roggens, des Mehls 362. Interessante Berechnungen, welche sich hierauf gründen 363. Kupfergehalt des Blutes 364. Folgerungen und Winke für gerichtliche Chemiker 366.

5. *Ueber einige Erscheinungen bei Fällung der Eisensalze durch neutrale kohlen saure Salze*, von E. Soubeiran S. 366—377.

Allgemeines Verhalten der kohlen sauren Alkalien gegen Metall-Lösungen 366—368. Abweichende Ansichten über die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Niederschläge aus Eisenoxydulsalzen 368 und analytische Untersuchung des Eisensafrans 370. Zerlegung des rothen schwefelsauren Eisenoxides durch kohlen saure Alkalien 371, wobei neutrales kohlen saures Eisenoxyd, welches sich sofort wieder zersetzt, und ein basisches Doppelsalz erzeugt wird 372. Genauere Untersuchung 373 und chemische Zusammensetzung dieses Doppelsalzes 374, so wie des basisch schwefelsauren Eisenoxides, welches sich daraus abscheidet 375. Uebersicht der hierbei, so wie bei Darstellung der alkalischen Eisentinctur Stahl's, stattfindenden Vorgänge und der Resultate vorstehender Untersuchung 377.

6. *Mittel, das Wismuth stets schön krystallisirt zu erhalten*, von Quesneville d. Sohn S. 378—380.

Correspondenz - Nachrichten und andere vermischte Notizen S. 380—388.

1. *Ueber Mikroskope*, von *Heinr. Schwabe* S. 380—381.
2. *Einige specifische Gewichte*, bestimmt vom *Dr. A. Breithaupt* S. 382.
3. *Vermischte chemische Notizen*, vom *Prof. Hünefeld* S. 383—388.

I. Einige Bemerkungen über die durch Strontiansalze geröthete Spiritusflamme. 383. — II. Die grüne Flamme ist kein zuverlässiges Merkmal und kommt mehreren Stoffen zu 385.

Literarischer Anhang S. 389—392.

I. Gelehrte Gesellschaften.

Auszüge aus den Verhandlungen der Pariser Akademie S. 389.
Meteorologische Preisaufgabe.

II. Bücherkunde S. 389—391.

1. *Baumgartner's Naturlehre* u.s.w, Supplementband S. 389—390.
2. *R. Brandes* und *K. Tegeler*, die Mineralquellen und das Mineralschlambad zu Tatenhausen S. 390—391.
3. *A. Breithaupt's Uebersicht des Mineralsystems* S. 391.
Gegenbemerkung von *Fromherz*,

Viertes Heft,

***Vermischte chemische Untersuchungen* von *Fr. Göbel* in Dorpat S. 393—415.**

- I. *Chemische Untersuchung einer (angeblich) in Persien herabgeregneten Substanz, der *Parmelia esculenta** S. 393—399.
Merkwürdig durch ihren großen Gehalt (fast 66 p. C.) an oxalsaurem Kalk 394. 397. 399.
- II. *Chemische Untersuchung eines an mehreren Orten Persiens, von dem Durchmesser einer Hand bis zu zwanzig Fufs auf einem lehmigen Boden auswitternden Salzes* S. 399—400.
Besteht aus Kochsalz mit 16,2 p. C. Glaubersalz.
- III. *Basisch schwefelsaure Thonerde des grossen Ararats* S. 401—403.
Ist halb schwefelsaure Thonerde mit etwas Eisenvitriol.
- IV. *Chemische Untersuchung eines Speichelsteins* S. 403—407.
Enthielt Spuren von Schwefelcyan-Natrium? 405.
- V. *Chemische Untersuchung mehrerer in alten Gräbern und auf alten Schlachtfeldern gefundener Metallgeräthschaften* S. 407—413.
Aus verschiedenen Legirungen von Zink und Zinn mit Kup-

fer bestehend 407. Gang der Untersuchung 409. Silbermünze 407 Goldmünze 418.

VI. Vorkommen eines Conglomerats von Eisenkies, weissen Quarzkörnern und Kohle in Bernstein S. 413 — 414.

VII. Ueber feste Metallvegetationen S. 414 — 415.

VIII. Magnetische Reaction des (rohen) Platins S. 415.

Zur Mineralogie und Krystallographie S. 416 — 432.

1. Ueber Zirkone, von Aug. Breithaupt S. 416 — 420.

Eumetrischer Zirkon 416; Hyacinth; meroxener Zirkon 413, unbestimmte Specien aus Zeilan und olizoner Zirkon 419.

2. Ueber Beryll und Smaragd, von Demselben S. 421 — 422.

Es findet zwischen den Gestalten dieser beiden Specien kein wesentlicher Unterschied Statt 422. Die hexagonale Pyramide ist die gemeinschaftliche primitive Form; Unrichtigkeiten in den Mohs'schen Berechnungen 423.

3. Ueber neue Abtheilungen hexagonaler Gestalten, namentlich über die Tritoëdrie des haplotypen Apatits, von Demselben S. 423 — 432 (Hierzu Taf. V. Fig. 1 — 4).

Die Form des haplotypen Apatits erscheint als eine Combination von drei Theilgestalten, deren einzelne Abmessungen sich nicht aus der Kenntniss der übrigen ergeben 426. Beziehung dieser Gestalten 427. Berechnung ihrer wichtigsten Combinationen 429. Sie wurden bisher irrigerweise für hexagonale Pyramiden gehalten; richtigere Bestimmung 430. Modificirte Tritoëdrie der anderen Apatite, der hexagonalen Bleispathé u. s. w. 431.

Zur Elektricitäts-Lehre S. 433 — 442.

Beschreibung eines Thermo-Multipliers oder elektrischen Thermoskops, von Leop. Nobili S. 433 — 442. (Hierzu Taf. V. Fig. 5 — 6).

Ein gut construirter elektrischer Multiplier kann als Differential-Thermometer von äusserster Empfindlichkeit gebraucht werden 433. Beschreibung eines solchen Instruments 434. Es ist viel empfindlicher als das Bréguet'sche Metall-Thermometer 435. Anderweitige Vorzüge 436. Seine Anwendung verspricht in den Untersuchungen über Wärme- und Lichtstrahlen grosse Vortheile 438. Melloni's Verbesserungen 440. Vortheile, welche diese gewähren 441.

Zur organischen Chemie S. 442 — 497.

1. Ueber die jodsauren und chloresauren Pflanzenalkaloide, von Sérullas S. 442 — 453.

Jodsaures Morphin kann nicht existiren 442. Jodsaures Chinin, Cinchonin, Strychnin 443. Brucin und Veratrin 444. Jodsaures Narkotin und Pikrotoxin existiren nicht ebend. Eigenschaften und sonstiges Verhalten der jodsauren Alkaloide; saure jodsaure Alkaloide 445. Winke für Aerzte und gerichtliche Chemiker 444. 445. 447. Chloresaures Chinin, Cinchonin,

Strychnin, Brucin u. Veratrin 448, 449. Zerlegende Wirkung der Jodsäure auf diese Verbindungen 450. Wirkung der Flußsäure und Borsäure 451. Analyse des jodsauren und chlorsauren Cinchonins 452.

2. Beitrag zur chemischen, besonders gerichtlich-chemischen Entdeckung des Strychnins und Morphins und ihrer Unterscheidung, vom Prof. Hünefeld S. 453—458.

Bestätigung der Sérullas'schen Beobachtung über das Verhalten der Jodsäure zu den Morphinsalzen 454. Verhalten derselben Säure gegen die Strychninsalze 455. Unter Mitwirkung des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums scheint die Salpetersäure noch immer ein gutes Reagens für diese Alkaloide abgeben zu können 456. Chlorsäure als Unterscheidungsmittel für Strychnin und Morphin 457. Wirkung des Broms 458.

3. Chemische Untersuchung der Rinde des Buxbaums, (*Buxus sempervirens* L. Class. XXI. Ord. 4. Euphorbiaceae J.) von M. Fauré in Bordeaux S. 458—466.

Durch Behandlung mit Alkohol und Aether wird eine alkalische Substanz, Buxin, erhalten 460, 462; deren Eigenschaften 463, und Verbindung mit Schwefel- und Essigsäure 464. Weitere Resultate der Analyse 466.

4. Ueber das Salicin, von Pelouze und J. Gay-Lussac S. 466—468.

Eigenschaften und Verhalten des Salicins gegen mehrere Reagentien 466, elementare Zusammensetzung 467; enthält keinen Stickstoff ebend.

5. Ueber die Nichtexistenz der Schwefelsensäure und über die Gegenwart von Calcium-Schwefelcyanür im Senfsamen, von J. Pelouze S. 468—474.

Zweifel über die Existenz der von Henry und Garot entdeckten Schwefelsensäure 469. Neue Versuche beweisen, daß sie wesentlich aus Schwefelblausäure bestehe 469, die als Calciumschwefelcyanür, in Begleitung von saurem äpfelsauren Kalk, im Senfe vorkommt 471. Auch freier Schwefel ist darin vorhanden ebend. Ueber Entstehung der Schwefelblausäure im organischen Reiche 472. Entfärbung des schwefelblausauren Eisenoxydes durch mehrere Säuren 471. Ist deutlicher in der Senfabkochung als im fetten Oele nachweisbar 473. Bestandtheile des Senfsamens 474.

6. Bemerkungen über ein leichtes Mittel, diabetischen Harn vom gesunden zu unterscheiden, und über Darstellung und Reinigung des Harnruhrzuckers, vom Prof. Hünefeld S. 474—479.

Verhalten des gesunden Harns gegen Mineralsäuren 475. Abweichendes Verhalten des diabetischen 476. Vermuthung, daß derselbe in einigen Fällen wohl cyanige Säuren enthalten könne 477. Das besondere Verhalten des diabetischen Harns gegen Thonerdehydrat kann zur Erkenntniß desselben benützt werden 478. Darstellung reinen krystallinischen Harnruhrzuckers 479.

7. Ueber die Wirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff, von Morin S. 479—497.

Abweichende Ansichten über die Natur der Producte, welche aus der Einwirkung des Chlors auf den Kohlenwasserstoff hervorgehen 480. Versuche über die Einwirkung des Chlors auf den gasförmigen Kohlenwasserstoff 481. Die Resultate stimmen nicht mit der bestehenden Hypothese überein 483. Theorie dieser Resultate 495. Zusammensetzung des öligen Products 486. Wirkung des Chlors auf den Alkohol 488. Theorie der Versuche 491. Ursachen der Abweichungen, welche sich aus den Versuchen von *Despretz* und *Pfaff* ergeben haben 492. Wirkung des Chlors auf den Aether 493. Eigenschaften des öligen Products 494. Anomale und analoge Eigenschaften dieser verschiedenen Producte 495, 496. Schluss 497.

Correspondenz-Nachrichten und vermischte Notizen S. 497—498.

1. Ueber naturgetreues Pflanzentrocknen, von *Hünefeld* S. 497—498.

2. Ueber krystallisirten Polysphärit, von *Breithaupt* S. 498.

3. Verkauf von Tellur-Erzen S. 498.

Schlusswort und Ankündigung einer neuen Reihe des Jahrbuchs und eines Gesamt-Registers über sechszig Bände. S. 499—502.

Verbesserungen.

- Bd. II. S. 390. Z. 16 v. o. lies sich statt „sie.“
 — „ „ „ 20 — l. das — befindliche st. „dafs — befindlich.“
 — „ 392 „ 17 — l. qualitates st. „qualitäts.“
 — „ 394 „ 22 — l. nahehin st. „ohnehin.“
 — „ „ „ 1 v. u. l. müfste st. „maufste.“
 — „ 449 „ 6 v. o. l. verbinde st. „verbinden.“
 — „ 416 „ 2 — l. dann st. „denn.“
 — „ 419 „ 19 — l. oben st. „eben.“
 — „ 425 „ 9 v. u. l. sehen st. „fahren.“
 — „ 426 „ 2 u. 3. v. o. lies bestärkt st. „beschränkt.“
 — „ 430 „ 8 — l. Luftgrenze st. „Luftmenge.“
 Bd. III. S. 33. Z. 9 v. o. ist bis wegzustreichen.
 — „ 35 „ 1 — lies denjenigen statt „demjenigen.“
 — „ 47 „ 6 — lies fand ich an einem aus drei oder mehr
 — „ 50 auf 51 Bechern bestehenden Apparate st. „fandich.“
 — „ „ „ Unter die hier citirten Stellen gehört insbesondere noch:
 — „ 52 „ 12 — Walker in Poggendorff's Ann. IV. S. 310 ff.
 — „ „ „ l. folgende st. „folgenden.“
 — „ „ „ 5 v. u. l. so würden diese st. „so würden.“
 — „ 58 „ 8 v. o. ist zwischen Bestimmung und von einzuschalten:
 — „ 310 „ 10 — des Leitungsvermögens.
 — „ „ „ lies gefälligst Fröhen zur st. „Fröhen zur
 — „ 311 „ 12 — gefälligen.“
 — „ 313 „ 20 — l. Longbanshytta st. „Longbarshytta.“
 — „ 316 „ 21 — l. Spaltbarkeit st. „Spaltsamkeit.“
 — „ 317 „ 4 — l. Annahmen st. „Ausnahmen.“
 — „ „ „ l. gedrehte st. „gedachte.“
 — „ „ „ 10 — l. daran st. „deren.“
 — „ 320 „ 17 — l. dann st. „denn.“
 — „ 323 „ 21 — l. M st. „n.“
 — „ 326 „ 20 — l. zweite st. „zweiter.“
 — „ 327 „ 3 — lies P auf T statt „F auf M.“

Krystallisations- und Wärme-Erscheinungen.

Ueber Ausdehnung der Körper beim Erstarren,

vom

Prof. Marx in Braunschweig.

Die seltsamen und unregelmäßigen Erscheinungen, welche viele Körper darbieten, wenn sie ihren Aggregats-Zustand verändern, bilden einen Theil der Physik, dessen Untersuchung mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft ist und für dessen Bereicherung man oft nur auf die Hülfe des Zufalls rechnen muß. Eine Reihe dahin gehöriger Beobachtungen habe ich in dem vierten diesjährigen Hefte des Jahrb. mitgetheilt und seitdem nicht unterlassen, theils meine eigenen Versuche fortzusetzen, theils verschiedene Angaben anderer Beobachter hierüber zu sammeln und zu prüfen.

Unter den Stoffen welche, gleich dem Wasser, beim Erstarren eine Ausdehnung erleiden sollen, wird auch der Schwefel genannt*), und es schien mir nicht unwichtig, diese, wenn auch nur flüchtig und ungegründet hingeworfene, Behauptung einer genaueren Prüfung zu unterwerfen.

Beim ersten Blicke scheint sie auch wirklich viel für sich zu haben. Denn bekannt ist die merkwürdige Eigenschaft des Schwefels, während des Erhitzens

*) In dem *Dictionnaire Technologique* T. IV, S. 336. (Paris 1822.) Diese Notiz verdanke ich der Güte des Herrn Hofrath Hausmann.

und Schmelzens verschiedene Zustände der Dichtigkeit zu durchlaufen, so daß er erst dünnflüssig, dann dick und zähe, und dann wieder dünnflüssig wird. Dabei nimmt sein specifisches Gewicht gleichfalls ab und zu, und kann von 2,072 (dem specifischen Gewichte des reinen, gediegenen Schwefels nach *Mohs*,) bis zu 2,325 (nach *Thomson*) steigen. Wenn nun der Schwefel beim Festwerden entschieden ein geringeres Eigengewicht hätte, als im unmittelbar vorhergehenden Flusse, so würde nothwendig daraus folgen, daß er beim Erstarren ein größeres Volumen erhalten, also sich ausdehnen müsse. Ich habe mich jedoch überzeugt, daß dem nicht so sey. Man kann bei geschmolzenem Schwefel sehr leicht das Niveau, welches er in den Gefäßen einnimmt, bezeichnen; achtet man nun sorgfältig auf den Augenblick des Erstarrens, so bemerkt man sofort, statt eines Hervortretens, ein Herabsinken unter dasselbe, ein Zusammenziehen nach verschiedenen Punkten, von denen die Krystallnadeln ausfahren. Denn diese verbreiten sich durch die ganze Masse und lassen, während ihre Substanz sich verdichtet, zwischen sich hohle, luftgefüllte Räume. Diese Räume bewirken auch, daß der geschmolzene und in Formen erstarrte Stangenschwefel oft ein so geringes specifisches Gewicht von nur 1,92 besitzt. Auch in Röhren aufgesogen zeigt der Schwefel keine Spur von Ausdehnung, und in dünn geblasenen gläsernen Kugeln erstarrend nicht das geringste Bestreben sie zu zerbrechen. Beobachtet man umgekehrt die Erscheinung des erstarrten Schwefels bei nachmaliger Schmelzung, so sieht man deutlich, wie der flüssig werdende sich

ausdehnt und nach und nach die oben bemerkten leeren Räume wieder erfüllt.

Dem Verhalten des Schwefels in hoher Temperatur ähnlich ist das verschiedener *Kalk-Verbindungen**), namentlich des Kalkzuckers, die in der Hitze gerinnen und dann bei abnehmender Temperatur wieder hell und klar werden. Diese Eigenschaft scheint mir innig mit der des Aetzkalks selbst zusammenzuhängen, der zufolge er in der Kälte weit auflöslicher im Wasser ist, als in der Siedhitze.

Uebrigens glaube ich auch, daß wir es hier nicht mit einem chemischen Zersetzungs-Processe, sondern mit einem reinen Wärme-Phänomene zu thun haben, wobei, wie schon *Schweigger* bemerkt hat**): „dieser Punct unsere Aufmerksamkeit besonders erregt, daß die Wärme, von der wir die Entstehung der Flüssigkeit jedesmal herzuleiten gewöhnt sind, hier Erstarrung und die nachfolgende Erkältung Wiederauflösung bewirkt.“

Da der Schwefel der einzige elementare Körper ist, der im flüssigen Zustande so auffallende Verhältnisse zeigt, so schien es mir angemessen, dieselben noch auf einem andern, manche feinere Bezüge offenbarenden Wege zu erforschen. Hierzu wählte ich die Beobachtung der Zeiten, die er bedarf, um von einer hohen Stufe der Erhitzung durch gleichförmige Temperatur-Intervalle sich abzukühlen. Für weit

*) Nach *Osann* verhält sich der *Strontian* dem Kalk ähnlich. (*Gilbert's Ann.* 1821. IX. S. 290.) Die (unreine) essigsaure Thonerde die beim Erhitzen auch gerinnt, aber sich dabei wirklich zersetzt, gehört nicht hierher.

**) Ueber einige noch unerklärte chemische Erscheinungen, in diesem *Journ. für Ch. u. Ph.* 1812. B. V.1. S. 54.

4 *Marx* über Ausdehnung der Körper beim Erstarren.

aus die meisten Stoffen, bei welchen nämlich die durch die Abkühlung bedingte Zusammenziehung fortschreitend und beschleunigt ist, scheint diese von jener abzuhängen und wie sie durch eine logarithmische Curve dargestellt werden zu können. Finden also Anomalien während des Uebergangs in die verschiedenen Aggregats-Zustände Statt, so werden sie sich auch in den Abkühlungs-Zeiten nicht verkennen lassen. Sollen solche Versuche die höchste Genauigkeit gewähren, so müssen sie möglichst frei von störenden äußern Einflüssen, besonders vom Zustande der Luft und der Gefäße seyn. Man hätte also das Gefäß, worin die fließende Masse in einem Tiegel enthalten ist, in ein anderes zu bringen, und den Zwischenraum beider mit Eis oder Schnee auszufüllen, und eben so durch einen übergesetzten Deckel, der gleichfalls von Oben bis auf 0° erkaltet ist, die von Außen andringende Wärme abzuhalten, auch die Wände gehörig zu schwärzen, um die Ausstrahlung und Verschluckung der entwickelten Wärme so hoch wie möglich zu steigern, und die Bedingung des Versuchs für die Art und Beschaffenheit der Oberfläche gleichmäßig zu erhalten. In dieser Art verfahren *Petit* und *Dulong*, als sie die specifische Wärme der Metalle und auch des Schwefels suchten*). Für ihren Zweck war es jedoch hinreichend, die Körper (die sie, der langsamern Abkühlung wegen, in Pulverform anwandten und in einen luftverdünnten

*) Nach dem von *Mayer* angegebenen und von *Leslie* bestätigten Gesetze; daß, wenn Körper unter gleichen Umständen und um gleich viel Grade erkalten, ihre Wärmeverluste im Verhältnisse der Zeiten stehen. (Vgl. dieses *Journ. f. Ch. u. Ph.* 1820. B. XXVI. H. 2. S. 122.)

Raum brachten) nur bis 10° C. über die Temperatur ihrer Umgebung zu erwärmen. Da zu meiner Absicht es nöthig war, den Schwefel in hoher Temperatur zu beobachten, wobei er jedoch zähflüssig wird, also das Herüberbringen aus dem Erhitzungs- in das Abkühlungs-Gefäß sehr misslich ist, und es mir zugleich nicht um absolute, sondern nur relative Werthe und Resultate zunächst zu thun war: so zog ich es vor, die Abkühlung unmittelbar in freier Luft zu beobachten, wobei zwar einzelne Störungen unvermeidlich sind, aber doch der allgemeine Gang des Versuchs nicht merkbar geändert werden dürfte. Die Beobachtung geschah Ende Juni's im Laboratorium, dessen Temperatur $17\frac{1}{2}^{\circ}$ R. war, die während der Dauer der Versuche etwa um $1\frac{1}{2}^{\circ}$ sank. Von dem Schwefel wurde ohngefähr ein Pfund in einem Schmelz-Tiegel, der in einem eisernen Ringe hing, über Kohlen erhitzt. Das Thermometer war sehr genau calibriert, und reichte bis auf 165° R. Die Scale war auf die Glasröhre eingerissen. Es wurden fünf Reihen von Beobachtungen angestellt und mit einer Secunden-Uhr die Abkühlungs-Zeiten von Grad zu Grad beobachtet. Alle Beobachtungen stimmen darin überein, daß durchaus kein regelmäßiges Fortschreiten in dem Gange der Abkühlung zu bemerken sey, indem ein Beschleunigen, Verweilen und Zurückgehen darin pulsirte und fluctuirte. Zum Beweise stehe hier nur die vollständige erste Beobachtungs-Reihe von Grad zu Grad.

6 März über Ausdehnung der Körper beim Erstarren.

Tab. A.

(Anm. Auf der Uhr wurden die Minuten in 75 Secunden getheilt.)

R Grade	Uhrzeit	Diffe- renzen	Grade	Zeit	Diffe- renzen	Grade	Zeit	Diffe- renzen
150	0' 0''		122	5' 61''	8	91	10' 40	14
149	40	40	121	71	10	93	52	12
148	51	11	120	6' 7''	11	92	68	16
147	1' 2''	26	119	16	9	91	11' 6	13
146	26	24	118	31	15	90	28	22
145	51	25	117	43	12	89	42	14
144	72	21	116	57	14	88	52	10
143	2' 16''	19	115	67	10	87	67	15
142	30	14	114	7' 4''	12	86	12' 6''	14
141	49	19	113	15	11	85	20	14
140	66	17	112	26	11	84	44	24
139	3' 7''	16	111	41	15	83	59	15
138	18	11	110	49	8	84	13' 15''	31
137	25	7	109	62	13	85	29	14
136	38	13	108	8' 0''	13	86	52	23
135	52	14	107	9	9	86½	14' 35''	
134	65	13	106	31	22	86½	47	
133	4' 1''	11	105	43	12	86	50	73
132	12	11	104	55	12	86 (fest)	15' 40''	
131	24	12	103	70	15	sinkt	60	
130	37	13	102	9' 9''	14	85	16' 56	1' 6''
129	55	18	101	19	10	84	17' 58	1' 2''
128	69	14	100	31	12	83	18' 62	1' 4''
127	5' 7''	18	99	44	13	82	19' 60	73
126	19	12	98	55	11	81	20' 48	63
125	31	12	97	70	15	80	21' 27	54
124	44	13	96	10' 11''	16	79	22' 9	57
123	53	9	95	26	15	78	53	

Ehe ich versuche aus diesen Zahlen einige Folgerungen zu ziehen, will ich eine Zusammenstellung aller 5 Beobachtungs-Reihen, von 5 zu 5 Graden berechnet, und vom Festwerden an für noch einige einzelne Grade, geben. Dabei ist zu bemerken, daß I und II sich auf frisch geschmolzenen Schwefel; III auf den, der kurz vorher unter I geschmolzen war, und wobei die Beobachtung erst bei 120° anfing; IV und V auf den

Schwefel sich beziehen, der vorher bei Versuch II und III geschmolzen gewesen, und von denen der letztere vorher ganz erkaltet, der andere II nur bis 65° abgekühlt war. Die Zahlen geben die Dauer der Zeiten während der beobachteten Grade an.

Tab. B:

150° R.	I. Schwefel frisch.	II. S. frisch.	III. S. von I	IV. S. von II	V. S. von III
145	1' 51"	1' 38"		60"	67"
140	1 15	1 4"		59	60
135	61	72		42	49
130	60	65		29	48
125	69	53		29	47
120	51	58		38	50
115	60	73	1' 0"	50	54
110	57	69	70	65	55
105	69	69	73	61	57
100	63	71	72	67	49
95	70	74	1' 1"	74	1' 12"
90	1' 2"	1' 7"	1' 3"	1' 4"	1' 3"
85	67	1' 14"	1' 9"	1' 4"	1' 1"
v. 150 b. 85	12' 20	12' 67"	?	9' 57"	11' 75"
tiefst. Stand	88°	89½°	79°	80°	88°
höchst. St.	86½°	89°	87½°	88½°	88½°
kömmt auf den tiefsten zurück, seitdem er ihn verlassen	6' 3" (?)	15' 3	11' 71"		11' 54"
	Hierbei scheint ein Fehler im Beobachten.				

Tab. C.

Grade	I. Höchster Stand 86½°	II. Höchster Stand 89°	III. Höchster Stand 87½°	IV. Höchster Stand 88½°	V. Höchster Stand 88½°
88°	—	—	—	—	—
87	—	1' 89"	—	1' 70"	—
86	—	1' 0	—	67	1' 67"
85	—	50"	1' 3"	56	1' 56"
84	1' 2"	52	63	64	1' 8"
83	1' 4"	44	43	48	54
82	73	45	51	44	44
81	63	36	44	41	29
80	64	40	32	42	40
79	57	—	—	—	27

8 Marx über Ausdehnung der Körper beim Erstarren.

Versucht man aus diesen Uebersichten einige Folgerungen zu gewinnen, so stellen sich vornehmlich folgende dar:

1) Der Schwefel, der bei der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt worden, dickflüssig ist, nimmt beim Abkühlen von da aus wieder eine ausgedehntere Form an; hierdurch wird Wärme gebunden und er wird also in kürzeren Zeiten sich um bestimmte Intervalle abkühlen, als ausserdem geschehen wäre. Dieses macht auch Tab. B augenscheinlich, wo bis auf ohngefähr 125° ein Abnehmen der Erkaltungs-Zeiten sichtbar ist.

2) Da von hier aus wieder ein Zunehmen derselben Statt findet, so läßt sich annehmen, daß auch von hier aus wieder eine Verdichtung eintrete, die besonders in der Nähe von 90° stark wäre.

3) Höchst auffallend ist das verschiedene Beharren des Schwefels im flüssigen Zustande bei diesen verschiedenen Versuchen, indem er bei dem einen noch bei 79° flüssig blieb, bei den andern bis bei 83° . Diese Verschiedenheit mag von zufälligen, kaum zu vermeidenden äussern Ursachen, hauptsächlich von kleinen Erschütterungen herrühren; da z. B. auch das Wasser bei gehöriger Ruhe oft tief unter seinem Gefrierpunkte noch flüssig bleibt und nur bei einem Stosse oder sonstiger Bewegung schnell fest wird und dann auf 0° steigt.

4) Was aber am meisten unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, das ist die *große Wärmemenge, welche beim Festwerden des Schwefels entbunden wird.* Diese bisher noch nicht beobachtete Thatsache geht aus allen obigen Versuchs-Reihen unbestreitbar hervor.

Die entbundene Wärmemenge ist so groß, daß das Thermometer nicht nur genöthigt wird beinahe um acht Grade wieder in die Höhe zu gehen, sondern auch, daß es, um wieder auf den vorigen Stand zurück zu sinken, fast eine volle Viertelstunde Zeit braucht. Aehnliche Erscheinungen bietet das Wasser, manche Salzlösungen und mehrere Metalle dar, aber lange nicht in dieser ausgezeichneten Weise. Mit ein Grund mag darin liegen, daß der Schwefel eine größere specifische Wärme hat, als alle Metalle.

5) Hieraus erhellet zugleich, daß die Frage nach dem Schmelzpunkte des Schwefels eigentlich unbestimmt ist, weil während seines Fest- und Flüssigseyns eine Temperatur-Differenz von beinahe 9° R. Statt finden kann. Einfluß hierbei hat der Zustand der äußern Luft, die Masse, Ruhe und Bewegung, und wahrscheinlich auch ob der Schwefel kurz vorher erst geschmolzen und wie weit er wieder erkältet war. Irvin giebt nach seinen Versuchen an*), daß das Fließen des Schwefels in der Nähe von 226° F. ($86,2^{\circ}$ R.) eintrete, wobei er, „weil die Mittheilung der Wärme unter den Theilen des Schwefels sehr langsam geschehe“, das Thermometer in der Flüssigkeit beständig bewegte. — Die so sehr von einander abweichenden Angaben in den Lehrbüchern sind nun nach Obigem leicht erklärbar.

6) Nicht minder bemerkenswerth ist das Ergebnis von Tab. C, wonach der schon erstarrte Schwefel sich bis zum ersten Erstarrungs-Punkte mit beschleunigter Geschwindigkeit, und erst von hier an, der all-

*) Bestimmung der latenten Wärme verschiedener Körper in Gilbert's Ann. 1811. 7. S. 314.

gemeinen Regel gemäß, mit verminderter sich abkühlt. Zwar ist in den einzelnen angegebenen Beobachtungszahlen auch hier kein regelmäßiges Fortschreiten ersichtlich; und es möchte kaum gelingen, denselben irgend eine der bisher für diese Gegenstände angewandten mathematischen Formeln anzupassen; und ich muß es dahin gestellt seyn lassen, ob der Grund davon in der Natur des Materials selbst, oder in der durch die Umstände gebotenen Versuchsart enthalten ist.

Eine andere Angabe von Ausdehnung krystallisirender Körper finde ich in einem interessanten früheren Aufsatze von *Vauquelin**). Er hatte von *Monge* gehört, daß gewisse Salze bei ihrer Auflösung im Wasser einen kleineren Raum einnehmen und da ihm dieses im Widerspruch mit der angenommenen Wärmelehre zu stehen schien, so wiederholte und erweiterte er die Versuche mit dem von *Monge* selbst angegebenen Instrumente. Dieses bestand aus zwei durch eine Röhre verbundenen Glaskugeln. An der obern war eine etwas engere Röhre angebracht, die nach Raumtheilen des Ganzen eingetheilt war und durch einen Stöpsel wohl verschlossen werden konnte. Durch diese wurde die in der Hitze bereitete Salzlösung eingegossen, so daß die untere Kugel damit erfüllt ward. Nach dem Erkalten, wo sich ein Theil des Salzes niederschlug, wurde oben reines Wasser zugegossen und dessen Stand bemerkt, hierauf die

*) Ueber die Verminderung des Volums und das Zerreißen der Gefäße, die während des Krystallisirens salinischer Lösungen Statt haben; in den *Annales de Chimie*. Jul. 1792. T. XIV. S. 236 — 294.

Röhre verschlossen und der Apparat umgekehrt. Das leichtere Wasser stieg durch die specifisch schwerere Salzlösung in die Höhe und löste das ausgeschiedene Salz auf. Nachdem die Temperatur der Auflösung mit der der Atmosphäre wieder im Gleichgewichte war, sah man an der Scale des wieder in seine frühere Lage zurückgebrachten Apparats, ob das Volum des Wassers sich vermehrt oder vermindert hatte. *Vauquelin* fand, daß Letzteres in Wahrheit nicht geschehe und daß die scheinbare Verminderung stets von einigen Luftblasen herrühre, welche das Salz während seiner Auflösung aus dem Wasser austreibe. Bei diesen Versuchen nun begegnete ihm etwas Unerwartetes. „Ich bediente mich, sagt er, „zuerst dünner an der Lampe geblasener Kugeln, aber die Salzauflösungen, die ich hineinbrachte, zerbrachen sie beim Krystallisiren jedes Mal, obgleich immer ein Theil der obern Flüssigkeit unkrystallisirt und der Apparat offen blieb. Bei einem dieser Versuche zumal, wo der Apparat in der Mitte eines Zimmers aufgehängt war, wurde ich sehr überrascht, zu sehen, wie die untere Kugel in Stücke zerbrach, die mit Geräusch mehrere Fuß weit geschleudert wurden.“ Hierauf zeigt er, daß nicht etwa Luft-Entwicklung, die nicht vorhanden seyn könnte, sondern die gegenseitige Lage der beim Krystallisiren sich polyëdrisch gestaltenden Salztheilchen an diesem Phänomen einzig Schuld seyn könne. Auch führt er noch einige Versuche mit Glasgefäßen an, die er mit wohl ausgekochtem Wasser gefüllt, zugestopft und dann in eine Kältemischung gestellt hatte; nach 15 — 24 Minuten zersprangen sie alle. „Ich habe, bemerkt er, jedes Mal als das Zerbrechen der Flaschen

Statt fand, gesehen, wie die erkältende Mischung eine Bewegung erhielt, die sie von Centrum nach der Peripherie trieb, und jedes Mal liefs sich ein Geräusch, einer Detonation ähnlich, vernehmen.“

Diese merkwürdigen Beobachtungen bemühte ich mich zu wiederholen, aber sie wollten mir zu meinem Leidwesen durchaus nicht gelingen. Ich wandte hierzu dieselben Salze, welche *Vauquelin* erwähnt, Salpeter, Salmiak, Glaubersalz, und auch noch essigsaures Natron, an, liefs ihre, in der Hitze bereiteten und gesättigten, Auflösungen in Glaskugeln von $\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, die aus Barometer-Röhren dünn ausgeblasen waren, erkalten und krystallisiren; aber, obgleich sie in freier Luft aufgehängt waren und bald in krystallinischen Massen anschossen, so war doch keine Wirkung auf die Glaswände, kein Zerspringen wahrzunehmen. Da in die Wahrhaftigkeit jener Relation kein Zweifel zu setzen ist, so vermag ich nicht anzugeben, was hier das Mislingen oder Nichteintreffen der beabsichtigten Erscheinung bedingt habe. Dafs die Kraft der Krystallisation auch sonst eine kräftige Ausdehnung, und daher bewirkte Zersprengung der Gefäfsse veranlasse, geht noch aus einem andern, von dem angegebenen Falle ganz unabhängigen Berichte hervor. In dem oben angeführten *Dictionnaire technologique* heifst es a. a. O., es sey dem Verfasser öfter begegnet, dafs, nachdem er mehrere Zucker-Formen mit concentrirtem Syrop von Stärke-Zucker angefüllt, in dem Momente, wo derselbe fest ward, (*au moment où le sucre d'amidon achève de se prendre en masse*) die Gefäfsse, so breit auch ihre oberen Oeffnungen waren, zersprengt wurden. Hingegen bei der Krystallisation des

Rohr- und Runkel-Rüben-Zuckers trete das Umgekehrte, eine Verminderung des Volumens ein.

In dem eben genannten Werke wird unter den Körpern, die sich beim Erstarren ausdehnen sollen, auch das *Gusseisen* genannt. Hierüber habe ich schon in einem früheren Aufsätze meine Ansicht dargelegt*), und kann sie nun durch eine gewichtige Auctorität unterstützen. *Karsten* in seinem vortrefflichen Handbuche der Eisenhüttenkunde handelt umständlich**) von der *Zusammenziehung*, welche das Gusseisen beim Festwerden erleidet, weshalb beim Gießen hierauf, hinsichtlich der Formen, Rücksicht genommen werden muß, indem das geflossene Eisen einen kleineren Raum einnimmt, als das erstarrte. Der Kunstausdruck für das hiebei zu beobachtende Verhältniß heißt „das Schwindemaß.“

Wie ungenügend und oberflächlich in diesem Punkte noch viele Schriftsteller sind, davon findet sich auch ein Beleg in dem kürzlich erschienenen, sonst wackeren Lehrbuche der Chemie von *Turner*, wo bei Gelegenheit des Wassers auch von dem *Zinke* angeführt wird, daß es bei dem Erstarren sich ausdehne, da doch gerade dieses Metall, wie ich gezeigt habe, durch ein ganz entgegengesetztes Verhalten sich auszeichnet.

Eine belehrende, unserem Gegenstande verwandte Untersuchung hat vor Kurzem *Rudberg* angestellt, indem er die latente Wärme des Blei's und Zinns, so wie ihrer Legirungen, nach der Erkaltungsmethode er-

*) Vgl. S. 461 des vorigen Heftes.

**) Th. III. §. 1007.

forschte. Er beobachtete am Thermometer von 10 zu 10 Graden und wurde dabei zu dem merkwürdigen Resultate geleitet, daß während das Thermometer bei den einfachen Metallen (bei ihrem Festwerden) auf Einem festen Punkte verweilte, es bei den Legirungen auf zwei verschiedenen Punkten stehen blieb; auf einem, der für alle Legirungen dieser Art durchaus derselbe war, und auf einem anderen, der sich mit dem Verhältnisse zwischen beiden veränderte. Die gefundenen Punkte sind in Kurzem folgende, wobei jedesmal drei Beobachtungen ausgezogen sind. Die Legirungen waren nach ihren Aequivalenten zusammengesetzt, und wenn *Pb*, *Sn*, *Bi*, *Zn*, Blei, Zinn, Wismuth, Zink bedeutet, so verstehen sich die stöchiometrischen Formeln von selbst*).

*) Als ein Beweis, wie wichtig solche feinere wissenschaftliche Untersuchungen, gleich den vorliegenden, auch in technischer Beziehung sind, kann der kleine Aufsatz des Herrn Dr. Moritz Meyer in Berlin, „über die freiwillige Decomposition der Bronze,“ in Erdmann's Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie VII. (1830) 4. 394, dienen. Beim Ausbohren der Geschütze (von Bronze aus 10 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn), Abschlagen von Gusszapfen, Abschneiden des verlorenen Kopfes u. s. w. zeigen die gebrochenen (nicht geschnittenen) Flächen nämlich „deutliche Absönderung eines weissen Metalls, das sich anders als Zinn verhält, in dem gelben, und die so abgesonderten Massen können selbst bei guten Güssen bis zu 1 Lin. im Durchmesser haben. Es ist ferner eine bekannte Erfahrung, daß die Seele der Geschütze, insbesondere der schwereren, also dickeren, auf der Wand der Seele sehr viele weisse Pünctchen zeigt, die sehr bald beim Schiessen ausbrennen und die Unbrauchbarkeit des Geschützes herbeiführen; auch haben die Geschütze in der Mittellinie ihrer Länge mehr Zinn und geringeres specifisches Gewicht als außerhalb. Es scheint daher, als sey diese weisse Metallmasse leicht flüssiger als die Masse, aus der sie sich ausscheidet, und werde, wenn diese erstarrt, noch flüssig; nach der flüssigen Mitte hingepresst; geschieht diese Erkaltung sehr schnell, wie dies z. B. der Fall ist, wenn man in eisernen Schalen gießt, so wird die weisse Metallmasse mit großer Gewalt oben aus dem Geschütz herausgetrieben.“ Die weisse Legirung setzt sich zuweilen ganz rein in die Ritzen der Lehmform ab; sie ist weisgrau, zinkähnlich, hat einen sehr dichten feinkörnigen Bruch, ist sehr spröde und hart. Die Zusammensetzung war, im Mittel aus mehreren wenig von einander abweichenden Versuchen mit verschiedenen Stücken 23,69 Proc. Zinn und 76,31 Proc. Kupfer, mithin nahe Sn Cn^6 . Die ganze Erscheinung leitet der Verfasser aus der Neigung beider Metalle ab, in Verbindungen zusammen zu treten, welche ihren chemischen Eigenheiten und den stöchiometrischen Zahlen derselben mehr entsprechen, als die zu technischen Zwecken gewählte Zusammensetzung.

Pb	Sn	$Pb^3 Sn$	$Pb^2 Sn$	$Pb Sn$	$Pb_2 Sn^2$	$Pb Sn^3$	$Pb Sn^4$	$Pb Sn^5$	$Pb Sn^{12}$
380°	—	12° 230°	—	23° 290°	—	21° 210°	—	80°	—
380	—	2° 51° 220°	—	9° 20° 280°	—	1° 36° 270°	—	1° 7° 200°	—
310	—	16° 210°	—	33° 270°	—	58° 260°	—	1° 0° 230°	—
Erstarre bei 325°	Erstarre bei 228°	190°	—	36° 180°	—	40° 170°	—	49° 160°	—
		180°	—	14° 8°	—	8° 0°	—	5° 48°	—
		170°	—	45°	—	40°	—	40°	—
Bi	$Sn^4 Bi$	$Sn^2 Bi$	$Sn^3 Bi^2$	$Sn Bi$	$Sn^2 Bi^3$	$Sn Bi^2$	$Sn Bi^3$	$Sn Bi^4$	$Sn Bi^{12}$
Erstarre bei 262°	200°	—	29° 170°	—	17°	160°	—	40° 180°	—
	190°	—	2° 18° 160°	—	1° 55°	150°	—	1° 19° 170°	—
	180°	—	2° 38° 150°	—	2° 87°	140°	—	19° 4° 160°	—
Fester Punct bei 145°	150°	—	1° 50°	—	2° 37°	—	44°	—	1° 47°
	140°	—	7° 2°	—	18° 50°	—	18° 5°	—	10° 40°
	130°	—	1° 11°	—	59°	—	1° 3°	—	1° 41°
Zn	$Zn Sn$	$Zn Sn^2$	$Zn Sn^3$	$Zn Sn^4$	$Zn Sn^5$	$Zn Sn^{12}$	$Zn Sn^{13}$	$Zn Sn^{14}$	$Zn Sn^{15}$
Erstarre über 400°	330°	—	16° 290°	—	20° 260°	—	22° 240°	—	27°
	320°	—	1° 16° 280°	—	1° 1° 250°	—	58° 230°	—	4° 41°
	310°	—	50° 270°	—	49° 260°	—	51° 250°	—	8°
Fester Punct bei 204°	210°	—	54°	—	55°	—	55°	—	4° 41°
	200°	—	9° 11°	—	11° 45°	—	12° 40°	—	8°
	190°	—	1° 32°	—	1° 9°	—	53°	—	41°

Die sonderbaren Ergebnisse dieser Beobachtungen springen in die Augen, und der Verfasser hat nicht unterlassen, sie sorgfältig zu entwickeln*). Wenn nämlich zwei Metalle in irgend einem Verhältnisse zusammengeschmolzen werden, so bilde sich immer aus dem einen Metall und aus einem Theile des anderen eine nach einfachen Atomenverhältnissen zusammengesetzte Legirung. Die geschmolzene Masse sey also nur ein Gemenge von dieser chemischen Legirung und von dem im Ueberschusse vorhandenen Metalle. Das ungleiche Erstarren von beiden bewirke ein ungleichzeitiges Entbinden der latenten Wärme, also ein doppeltes Verweilen des Thermometers. Etwas Aehnliches fand er auch für ternäre Legirungen.

Eine Bemerkung, die uns hier besonders angeht, ist folgende. Bei Untersuchung einer Legirung von Blei und Wismuth fand sich der feste Punct bei 129° . Die Legirung, welche sich regelmäfsig abkühlt, liegt zwischen $Pb\ Bi$ und $Pb\ Bi^2$ und scheint $Pb\ Bi^4$ zu seyn, weil in dieser kein oberer Stillstandspunct sichtbar ist, dahingegen er bei $Pb\ Bi$ auf 146° und bei $Pb\ Bi^2$ auf 143° fällt. Beim Erstarren der Mischung $Pb\ Bi$ trat aber der auffallende Umstand ein, dafs der cylinderische Körper des Thermometers so zusammengedrückt wurde, dafs er nachher um 6° zu hoch stand,

*) Die Abhandlung steht in den *Kongl. Svenska Vetensk. Academ. Handling.* 1829 und übersetzt in *Poggendorff's Ann.* Bd. XVIII. St. 2. S. 240—249. — (Das Heft der Zeitschrift, worin die Uebersetzung, aus der ich jene Abhandlung allein kenne, enthalten ist, ist zwar das zweite von diesem Jahre, aber es ist erst im Laufe des Junius ausgegeben worden, also weit später als das vierte dieses Jahrbuches, worin mein früherer Aufsatz steht.)

Wahrscheinlich rührt dieses von der Eigenschaft des Wismuths her, sich beim Erstarren viel auszudehnen. Im reinen Wismuth zerspringen gewöhnlich die Thermometer, wenn man sie bis zum gänzlichen Erstarren der Masse darin läßt. Diese Bemerkung steht im schönsten Einklange mit den Thatsachen, die ich in meinem früheren Aufsätze bekannt gemacht habe, und findet darin seine volle Bestätigung.

Zur Elektricitätslehre.

1. *Versuche über die elektromotorische Kraft in der geschlossenen Kette,*

von

Gustav Theodor Fechner,

akadem. Docenten zu Leipzig.

Die Sätze, die im Folgenden durch Versuche erwiesen werden sollen, sind:

1) Die Summe der elektromotorischen Kräfte von Zink-Zinn*) und Zinn-Kupfer ist gleich der elektromotorischen Kraft von Zink-Kupfer.

2) Die elektromotorische Kraft ist unabhängig:

- a) bis zu gewissem Grade von der Beschaffenheit und den Dimensionen der Leitungsflüssigkeit;
- b) von der Gröfse der erregenden Oberfläche.

Für den ersten Satz könnte es zwar fast überflüssig scheinen, noch Belege mitzuthellen, da er oh-

*) Das Zinn bei den nachfolgenden Versuchen war von der Art, wie es die Orgelbauer anwenden, also mit Blei versetzt.

nehin schon gewissermaßen als ein Axiom in der Lehre des Galvanismus zu Grunde gelegt wird; allein es hat in der That noch an directen Beweisen dafür gefehlt, indem *Volta's* elektrometrische Versuche unstreitig hier nicht als genaues Maß in Rechnung gebracht werden können, überdiess sich nur auf die *ungeschlossene Kette* beziehen.

Der zweite Satz ist bisher so vielem Widerspruch ausgesetzt gewesen, daß es nur von Vortheil seyn kann, ihn durch zuverlässige Versuche sicher zustellen.

Als Maß wurde die, von mir schon einigemal in diesem Jahrbuch (B. LVII. H. 3. S. 291) erwähnte und benutzte Methode der Oscillationen angewandt; und zwar wurden stets nur die 4 oder 8 ersten Oscillationen *unmittelbar nach der Schließung der Kette**) gezählt, binnen deren sich die Wirkungsabnahme vollkommen vernachlässigen ließ, wie sich daraus ergab, daß die erste Hälfte dieser Oscillationen *genau* in derselben Zeit vor sich ging, als die zweite. Vor jeder neuen Schließung wurden die Platten entweder ganz frisch gescheuert, oder durch die von mir anderweit**) erwähnte Methode des Herausziehens beider Platten, oder der Kupferplatten allein, in ihren ersten Wirkungszustand versetzt. Einiges Nähere siehe unten in der Anmerkung***).

*) Das hierbei anzuwendende Verfahren werde ich näher in meinen Maßbestimmungen über die galvanische Kette, zu deren Vollendung ich noch nicht hinreichende Mulse habe erübrigen können, beschreiben.

**) In meinem *Lehrb. des Galvanismus* S. 157.

***) Alle nachfolgenden Versuche wurden mit demselben Multiplicator aus übersilbertem Kupferdraht angestellt, dessen Länge wir mit 11 bezeichnen wollen. Ich war im Besitz

Versuchsreihe I. — Jede Platte von 9,3 Qu. Zoll erregender Oberfläche*) in einem Troge. Abstand beider Platten = 9,96 Linien. Die Flüssigkeit, Wasser mit $\frac{1}{11}$ an Volumen verdünnter Schwefelsäure (von 1,096 specif. Gew.) *plus* einer so grossen Menge Salzsäure, daß sehr lebhaft Gasentwicklung am Zinke Statt findet. Temp. der Flüssigkeit 16° bis 17° R.

Die Zinkplatte ist 10 bis 15 Minuten lang in der Flüssigkeit gelassen worden, so daß sie schon ganz

kleinerer und größerer Drahtlängen, welche hiermit verglichen waren, und successiv zur Schließung derselben Kette angewandt werden konnten. Eine Schließung mit dem Multiplicatordraht, *plus* 6 ihm gleichen Längen wird dem zufolge in nachstehenden Versuchen durch 71 bezeichnet werden. Die Doppelnadel des Multiplicators brauchte unter dem Einflusse der bloßen magnetischen Erdkraft 75 Zeittheile (t) zu 8 Oscillationen, jeden Zeittheil zu $\frac{1}{8}$ Secunden gerechnet. Durch N' bezeichnen wir die Zahl von t , welche unter dem vereinigten Einflusse der Erdkraft und der Stromkraft zu einer gewissen Anzahl Oscillationen gebraucht werden. Die Bruchtheile der Zeittheile sind durch möglichst sorgfältige Schätzung bestimmt. Die Berechnung der Elemente der Versuche ist nach der Voraussetzung vorgenommen, daß die Kraft der Kette proportional ist der GröÙe

$$\frac{A}{nl+c}$$

worin A die GröÙe der elektromotorischen Kraft ausdrückt, l den Widerstand, den die einfache Länge des Schließungsdrahtes äußert, und den wir = 1 setzen können; n die Multipeln dieses Widerstandes, welche den Multipeln der Multiplicatorlänge proportional sind; c eine constante GröÙe, die vom Widerstande der übrigen Theile der Kette abhängt. Diese Formel kann man nicht nur schon als durch frühere Versuche erwiesen ansehen, (vgl. mein Lehrb. des Galvan. S. 191 ff.) sondern, wenn sie es auch nicht wäre, so würden mehrere der nachfolgenden Versuche zu Belegen dafür dienen können.

Die Maße sind Pariser Decimalmaß.

*) Dieses Maß bloß auf eine Fläche der Platte bezogen.

schwarz ist, bevor der Versuch begonnen wird, und ihre Oberfläche wird während des Versuchs nicht gereinigt. Der Kupferplatte wird stets durch Herausziehen ihre erlangte Ladung wieder benommen.

	Zink - Kupfer	Zink - Zinn	Zinn - Kupfer
Länge des Schließungsdrahts	<i>N</i> zu 8 Oscillationen und entsprechende Kraft	<i>N</i> zu 8 Oscillationen und entsprechende Kraft	<i>N</i> zu 8 Oscillationen und entsprechende Kraft
51l	37t. 37t.*) = 3,04	45,25t. 45,25t. = 1,75	47,75t. 48t. = 1,41
47l	36. 36 = 3,34	"	"
29,5l	30 = 5,29	38. 38,25 = 2,87	39,5. 39,75 = 2,59
25,5l	29. 28,75 = 5,75	"	"
7l	16, 5 16,66 = 19,5	22, 22,33 = 10,5	23,5. 23,5 = 9,19
3l	11,25.11 = 44,5	"	"
1l	8. 8. = 86,9	10, 5. 9,66 = 48,9	11,5. 11,5 = 41,8

Erörterung der Versuchsreihe I. — Der Satz 1 kann auf doppelte Weise aus vorstehender Versuchsreihe hergeleitet werden; zuvörderst durch directe Vergleichung der bei gleichem Leitungswiderstand erhaltenen Werthe, wo man findet

Bei einer Länge des Schließungsdrahts von	Werth für Zink - Kupfer	Summen der Werthe für Zink - Zinn und Zinn - Kupfer
51l.	3,04	2,96
19,5l	5,29	5,46
7l	19,5	19,7
1l	86,9	90,7
<i>Totalsumme</i>	114,73	118,82

Wollten wir die Beobachtung bei 1l, wo das genaue Maß wegen Schnelligkeit der Oscillationen schon seine Schwierigkeit hat, während gerade hier kleinere Differenzen der Oscillationszeiten größeren Differenzen der Kraft entsprechen, weglassen, so würden

*) Zwei Beobachtungen; und so analog in den andern Fällen, wo mehrere Zahlen neben einander stehen.

die Totalsummen, welche hier als Mittelwerthe gelten können, respectiv 27,83 und 28,11 werden, welches fast identische Zahlen sind.

Die solchergestalt gefundene Uebereinstimmung zeigt zugleich, daß die GröÙe von c für alle 3 Plattenpaare merklich constant ist, widrigenfalls auch, wenn das obige Gesetz in der Wirklichkeit Statt fände, dasselbe auf diesem Wege nicht erwiesen werden könnte. Dann jedoch könnte nachstehende Berechnungsart dazu führen, bei der man die Werthe von $\frac{l}{A}$ oder $\frac{1}{A}$ durch Combination der bei verschiedenem Leitungswiderstande beobachteten Kraftwerthe nach der S. 19 angegebenen Formel berechnet. Im Folgenden ist diese Berechnung in solcher Art ausgeführt, daß jede Beobachtung dabei in gleichem Grade zur Ziehung der Mittelwerthe beiträgt. Das merklich Constante der einzelnen Werthe zeigt, daß die obige Formel wirklich richtig ist.

Werthe von $\frac{l}{A}$:

bei Combination der Leitungswerthe	für Zink - Kupfer	bei Combination der Leitungswerthe	für Zink - Zinn	bei Combination der Leitungswerthe	für Zinn - Kupfer
1/71	0,00660	1/29,5	0,0115	1/29,5	0,0126
3/25,51	0,00673	7/51	0,0108	7/51	0,0136
7/29,51	0,00612	29,5/51	0,0104	29,5/51	0,0150
25,5/471	0,00584	7/1	0,0125	7/1	0,0141
29,5/511	0,00651				
47/11	0,00626				
51/31	0,00638				
Mittel	0,00635		0,0113		0,01382

dies gibt, $l = 1$ gesetzt:

$$\begin{array}{rcl}
 A \text{ für Zinkkupfer} & = & 157,5 \\
 \text{für Zinkzinn} & = & 88,5 \\
 \text{für Zinnkupfer} & = & 72,3
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} A \text{ für Zinkkupfer} & = & 157,5 \\ \text{für Zinkzinn} & = & 88,5 \\ \text{für Zinnkupfer} & = & 72,3 \end{array}} \right\} \text{ „} = 160,8$$

Es schien mir interessant, das vorstehende Gesetz noch auf eine hiervon verschiedene Art zu bewähren, welche zugleich zum Erweise dienen kann, daß je nach dem man zwei heterogene Plattenpaare in einer Kette nach dem Principe der Säule so vereinigt, daß ihre Ströme nach derselben, oder nach entgegengesetzter Richtung laufen, ihre elektromotorischen Kräfte zu einander sich genau addiren oder von einander abziehen, wofür ebenfalls noch keine directen Beweise vorhanden sind. Zu diesem Behufe wurde folgende Versuchsreihe angestellt, bei der ich ebenfalls anfänglich bezweckte, zwei Beobachtungen für jeden Werth anzustellen, wie bei der vorigen Versuchsreihe, es jedoch unterliefs, da ich nach Vergleichung der durch einmalige Beobachtung erhaltenen Kraftwerthe fand, daß sich schon eine fast eben so genaue Uebereinstimmung zeigte, als man überhaupt bei Versuchen dieser Art auch nur aus einem Mittel mehrerer Beobachtungen zu erhalten erwarten darf.

Versuchsreihe II. — Es werden bei jedem Versuche zwei heterogene Plattenpaare in 2 Trögen (von derselben Beschaffenheit als in Versuch I) so combinirt, daß ihre Ströme entweder nach derselben oder nach entgegengesetzter Richtung laufen*). Erstere Beobachtungen sind durch +, letztere durch — bezeichnet. Die erregende Oberfläche jeder einzelnen Platte = 9,3 Qu. Zoll; Abstand jeder Platte von der

*) Hier, wie überall, geschehen alle Verbindungen mittelst an die Platten gelötheter Drähte und Gefäße voll Quecksilber.

andern = 16,6 Lin. — Die Flüssigkeit, Wasser mit $\frac{1}{12}$ Vol. verdünnter Schwefelsäure (von 1,096 spec. Gew.). Die Zinkplatte wird frisch angewandt.

Combinirte Plattenpaare	N' zu 4 Oscillationen und entsprechende Kraft
Kupfer-Zinn mit Zinn-Zinn	$+ 16t = 4,42$ $- 25t = 1,25$
Zinn-Zinn mit Kupfer-Zinn	$+ 18,75 \cdot 19 = 2,95$ $- 34 = 0,217$
Kupfer-Zinn mit Kupfer-Zinn	$+ 16,5 = 4,17$ $- 23,75 = 1,47$

Erörterung der Versuchsreihe II. — Nennt man A' die elektromotorische Kraft für Zinn-Kupfer; A'' für Zinn-Zinn; A''' für Zinn-Kupfer, so hat man*):

$$\begin{aligned} A' + A'' &= 4,42 \\ A' - A'' &= 1,25 \\ A'' + A''' &= 2,95 \\ A'' - A''' &= 0,217 \\ A' + A''' &= 4,17 \\ A' - A''' &= 1,47 \end{aligned}$$

Dieses läßt folgende 2 Werthe für jedes A finden**).

A'	A''	A'''
5,67	3,17	2,73
5,64	3,17	2,70
Mittel 5,66	3,17	2,72
$A'' + A''' = 5,89$		

Besondere Bemerkung verdient, daß, wiewohl die Zinkplatte bei Versuch I durch längere Einwirkung einer sehr heftig eingreifenden sauren Flüssigkeit ganz geschwärzt war, dagegen bei II die Platten frisch angewandt wurden, und nur so lange in der nicht sehr

*) Wenn wir nämlich hier den Gesamtleitungswiderstand, der überall constant bleibt, = 1 setzen.

**) Bei Hinweglassung des gemeinschaftlichen Divisors 2.

sauren Flüssigkeit blieben, als die Zeit des Versuchs erforderte, daß beide Resultate so wenig von einander abweichen, als die unten folgende Zusammenstellung zeigt. Es ist in der That ein für den ersten Anschein sehr auffallender Umstand, den ich oft zu bewähren Gelegenheit gehabt habe, daß eine Zinkplatte in einer sauren Flüssigkeit, in oder außer der Kette, schon einen ziemlich schwärzlichen Schein an ihrer Oberfläche erlangt haben kann, ohne merklich andere Kraftwerthe bei neuer Schließung mit einer frischen Kupferplatte zu geben, als ein ganz blanke frische Zinkplatte, hingegen eine dem Anscheine nach ganz blanke Kupferplatte nur einige Minuten, sey es in Brunnen- oder saurem Wasser, mit Zink zur Kette geschlossen gewesen zu seyn braucht, um bei neuer Schließung mit frischem Zink namhaft geringere Werthe als bei der ersten Schließung zu geben, dagegen sie ohne Schließung ebenfalls längere Zeit in der sauren Flüssigkeit verweilen kann, ohne nachher geringere Werthe zu zeigen, als ganz frisch hineingebracht.

Uebrigens stimmen die Resultate der vorigen Versuche auch sehr nahe mit dem, schon in meinem Lehrbuche S. 559 bekannt gemachten, auf dem Wege des Versuchs I mit frischen Platten in salzsau-rem Wasser gefundenen Resultat*) überein; denn ich fand dort folgende relative Werthe:

$$\begin{array}{ccc} \frac{A^I}{10,68} & \frac{A^{II}}{5,85} & \frac{A^{III}}{4,90} \quad \odot \\ \hline & A^{II} + A^{III} = 10,75 & \end{array}$$

*) Dieses ist $\frac{1}{4}$ Jahr früher und mit einem andern Multiplicator erhalten worden. Ich bin übrigens nicht sicher, bei allen drei Versuchen dieselben Platten angewandt zu haben.

Setzen wir $A' = 1$, so erhalten wir bei den drei Versuchsreihen respective folgende Werthe:

	I	II	⊙
A'	1	1	1
A''	0,563	0,560	0,551
A'''	0,359	0,480	0,461
$A'' + A'''$	1,022	1,04	1,012

Man kann aus diesen so übereinstimmenden Resultaten zugleich ersehen, welches vortreffliche Mittel man in der Methode der Oscillationen hat, die Kraft galvanischer Ketten selbst im ersten Augenblick ihrer Wirksamkeit zu messen. Denn es ist bei den angeführten Versuchen auch kein Bruchtheil an den wirklich als beobachtet aufgezeichneten Zahlen geändert worden, um etwa eine künstliche Uebereinstimmung herbeizuführen. Die Möglichkeit der Präcision liegt gänzlich in der Methode selbst.

Ich darf jedoch nicht vorbei lassen, zu erwähnen, daß ich, wenigstens bei niederen Graden des Leitungswiderstandes in der Kette, den Satz 11 nie bei Versuchen in *Brunnenwasser* habe bestätigt finden können, indem sich hier die elektromotorische Kraft von Zink-Kupfer stets größer zeigte, als die Summe der Kräfte von Zink-Zinn und Zinn-Kupfer; dagegen ich bei hohen Graden des Leitungswiderstandes, z. B. bei sehr großen Längen des schließenden Drahtes, allerdings auch in *Brunnenwasser* öfters jene Uebereinstimmung erhalten habe. Jener Umstand hängt mit andern Anomalien zusammen; die man bei Versuchen in *Brunnenwasser* beobachtet, und die ich hier bloß andeute, da ich noch nicht gehörig über ihre Natur habe ins Klare kommen können. Jedenfalls empfehle

ich, bei Versuchen, wo man über die Gesetze der Kette ins Klare kommen will, sich lieber mässi- gen Flüssigkeiten, als des Brunnenwassers zu bedienen.

Die Versuche, die jetzt folgen, werden zeigen, dass die Grösse A für sehr verschiedene Leitungsfüssigkeiten, so wie für verschiedene Oberflächen und Dimensionen der erregenden Oberfläche und Dimensionen des flüssigen Leiter, merklich constant bleibt. Das Resultat, zu welchem übrigens auf einem ganz andern Wege auch schon die von mir in diesem Jahrb. 1837 S. 9 ff. angeführten Versuche leiten.

Die Versuchsreihe III und IV sind zwar mittelst desselben Multiplicators angestellt, wiewohl doch war die magnetische Beschaffenheit der Pole eine andere bei beiden, so dass jede nur unter sich vergleichbar ist. In den einzelnen Columnen ist k aus den 4 bis 8 ersten Oscillationen, fast allen nach einem Mittel mehrerer Beobachtungen berechnet, Kraft angegeben. In meinen galvanischen Bestimmungen werde ich die Oscillationenzeiten anführen.

Versuchsreihe III. — Die Versuche a sind in einem Troge derselben Art wie in I und II gestellt worden; die Versuche von c bis g aber in einem weiten Troge, in dessen Bodenfugen die Platten eingesetzt wurden. In letzterm Falle waren die gewandten Flächen der Platten stets gefirnisset**.

*) Dieses Constantbleiben wird daraus geschlossen, dass für $\frac{1}{A}$ durch Berechnung nach der auf S. 19 angegebenen Formel constante Werthe erhält; denn da l constant bleibt, so muss denn auch A constant seyn.

**) Nähere Umstände der Versuche. (Es heisst

Länge des Schließungs- drahts	a	b	c	d	e	f	g
1l	11,9	86,2	5,43	10,6	6,33	16,4	8,94
3l	—	—	—	—	—	—	8,00
7l	8,75	16,4	4,45	8,00	5,29	10,6	6,60
29,5l	4,25	5,29	2,95	3,93	„	4,55	3,87
51l	2,82	3,34	2,19	2,61	2,36	2,92	2,60

Berechnet man, was ich, um Weitläufigkeiten zu sparen, hier nicht ausführe, und was zur Bewährung leicht von jedem selbst geschehen kann, aus diesen Beobachtungen die Werthe von $\frac{l}{A}$, so daß jede Beobachtung gleich oft zur Berechnung zugezogen wird, so erhält man folgende Werthe:

$$\frac{l}{A}$$

a. 0,00534 (Wasser mit $\frac{1}{812}$ verd. Schwefels.)

b. 0,00540 (Wasser mit $\frac{1}{136}$ verd. Schwefels.)

c. 0,00531 (Wasser mit $\frac{1}{306}$ verd. Schwefels.)

d. 0,00564 (ebenso)

e. 0,00535 (ebenso)

f. 0,00560 (ebenso)

g. 0,00555 (Wasser mit $\frac{1}{812}$ verd. Salpeters.)

0,00546

O die erregende Oberfläche; *d* der Abstand der Platten von einander; *Fl* die Leitungsflüssigkeit.)

a. *O* = 9,3 Quadr.-Zoll; *d* = 9,96 Lin.; *Fl* Wasser mit $\frac{1}{812}$ Vol. verdünnten Schwefelsäure (von 1,096 sp. Gew.)

b. Dieselben Verhältnisse, aber Wasser mit $\frac{1}{136}$ Vol. derselben verdünnten Schwefelsäure.

c. *O* = 6,61 Quadr.-Zoll; *d* = 12 Zoll 2 Lin.; *Fl* Wasser mit $\frac{1}{306}$ Vol. verdünnter Schwefelsäure.

d. Ebenso; aber *d* = 4 Zoll.

e. *O* = 13,22 Quadr.-Zoll; *d* = 12 Zoll 2 Lin.; *Fl* wie bei c und d.

f. Ebenso; aber *d* = 4 Zoll.

g. *O* = 6,61 Quadr.-Zoll; *d* = 4 Zoll; *Fl* Wasser mit $\frac{1}{812}$ Vol. verdünnte Salpetersäure (von 1,144 spec. Gew.)

Die, mit den vorigen vergleichbare, GröÙe von $\frac{l}{A}$ in der sehr starken Leitungsflüssigkeit auf S. 21 ist nur wenig größer, mithin A nur wenig kleiner, als diese, nach constantem Werthe, und zwar umstreitig deshalb kleiner, weil die Zinkplatte dort schon ganz geschwärzt war, was doch nicht ganz ohne Einfluß gewesen seyn kann. Die folgende Versuchsreihe wird uns für diesen Umstand, daß in sehr heftig eingreifender salzsaurer Flüssigkeit die elektromotorische Kraft etwas geringer als in schwächerer ist, noch einen anderen Beleg darbieten.

Versuchsreihe IV. — Die Versuche a bis e sind in einem Troge derselben Art als die Versuchsreihen I und II angestellt; f und g in einem Troge derselben Art als die Versuche c bis g bei III (jedoch ohne Firniß der Platten); h in einem längeren Troge, ebenfalls mit Seitenfugen*)

*) Nähere Umstände der Versuche.

$a.$ $O = 9,3$ Quadr.-Zoll; $d = 3,32$ Lin.; Fl Wasser mit ungefähr $\frac{1}{800}$ Vol. verd. Salpetersäure (von 1,018 sp. G.)

$b.$ Ebenso; aber Wasser mit $\frac{1}{4}$ Vol. Salpetersäure von 1,018 spec. Gew.

$c.$ Ebenso; aber Wasser mit ungefähr $\frac{1}{10}$ Vol. conc. Schwefelsäure (sehr lebhafte Gasentwicklung am Zink.)

$d.$ Ebenso; aber Wasser mit $\frac{1}{111}$ Vol. rauchender Salzsäure.

$e.$ Ebenso; aber Wasser mit $\frac{2}{37}$ Vol. rauchender Salzsäure (stürmische Gasentwicklung am Zink.)

$f.$ $O = 7,38$ Quadr.-Zoll; $d = 13,22$ Zoll; Fl Wasser mit ungefähr $\frac{1}{100}$ Vol. verd. Salzsäure (von 1,080 sp. Gew.).

$g.$ $O = 7,38$ Quadr.-Zoll; $d = 0,755$ Zoll; Fl Brunnenwasser.

$h.$ $O = 9$ Quadr.-Zoll; $d = 0,4$ Zoll; Fl Brunnenwasser

Länge des Schließungs- drahts	a	b	c	d	e
31 ^{*)}	25,5	40,8	41,8	42,6	38,8
91	13,4	15,0	15,8	15,6	15,0
161	8,33	„	„	„	8,07
361	4,06	3,85	4,06	4,06	3,63
801	1,93	1,90	1,93	1,93	1,72
2131	0,722	0,714	0,714	0,733	0,607

Länge des Schließungs- drahts	f	g	h
11	9,93	10,6	„
71	7,15	7,58	„
91	„	„	4,14
141	5,43	5,21	„
241	4,03	3,76	„
341	„	2,89	„
361	„	„	2,15
491	2,54	2,25	„
721	„	„	1,41
791	„	1,53	„
981	1,33	„	„
1171	„	0,998	„
1321	„	„	0,864
1611	0,864	0,729	„
2111	0,698	0,607	„
2131	„	„	0,569

Werthe von $\frac{l}{A}$:

- a. 0,00629 (Wasser mit $\frac{1}{100}$ verd. Salpeters.)
- b. 0,00665 (Wasser mit $\frac{1}{4}$ verd. Salpeters.)
- c. 0,00653 (Wasser mit $\frac{1}{10}$ conc. Schwefels.)
- d. 0,00649 (Wasser mit $\frac{1}{11}$ rauchender Salzs.)
- e. 0,00738 (Wasser mit $\frac{2}{7}$ rauchender Salzs.)
- f. 0,00639 (Wasser mit $\frac{1}{100}$ verd. Salzs.)
- g. 0,00734 (Brunnenwasser)
- h. 0,00737 (Brunnenwasser)

Vergleicht man diese Werthe von $\frac{l}{A}$ sowohl bei

*) Versuche bei 11 wurden deshalb nicht angestellt, weil die Messung der Kraft wegen der zu großen Schnelligkeit der Oscillation hier Schwierigkeiten hatte.

III als IV mit einander, so wird man schwerlich Anstand nehmen, zuzugestehen, daß die elektromotorische Kraft in keiner wesentlichen Abhängigkeit von der Stärke und Beschaffenheit der Leitungsflüssigkeit steht und eben so wenig ein directes Verhältniß zur jedesmaligen Stromkraft hat; denn wir sehen die Werthe von A merklich constant ausfallen für Wasser, das nur ein *Minimum* Säure enthält, mit denen im Wasser, welches Säure bis zur lebhaftesten Gasentwicklung (IV. c) enthält; ferner für absolute Werthe der Stromkraft, die zwischen 5,43 und 36,2 (III. b. c) wechseln.

Die Versuche IV lehren jedoch zugleich, daß in der That keine absolute Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Beschaffenheit der Leitungsflüssigkeit Statt findet; denn in dem sehr stark salzsauren Wasser, so wie im Brunnenwasser (*e, g, h*) ward $\frac{1}{A}$ deutlich größer, mithin A kleiner, gefunden, als bei den andern Flüssigkeiten. Dieses kann bei dem starken salzsauren Wasser nichts Auffallendes haben, da der Angriff der Flüssigkeit hier so stark war, daß die, übrigens wiederholt gescheuerte, Zinkplatte fast sofort nach dem Eintauchen deutlich geschwärzt erschien*); und unstreitig wird noch in vielen anderen Flüssigkeiten, welche schnell verändernd auf die Metallplatten einwirken, eine solche Aenderung der elektromotorischen Kraft eintreten; wie ich dieses z. B. von kohlenaurer Natronlösung beobachtet habe, welche die elektromotorische Kraft von Zinkkupfer um

*) Doch ist bemerkenswerth, daß in IV. c, wo ebenfalls der lebhafteste Angriff der Flüssigkeit (Schwefelsäure) Statt fand, die Schwärzung indeß nicht so auffallend stark und schnell erschien, die Werthe von $\frac{1}{A}$ mit den übrigen übereinstimmen.

so mehr herabstimmt, in je reichlicherem Verhältnisse sie zum Wasser gefügt wird. Allein bemerkenswerth, und bis jetzt noch unerklärt, ist die Schwächung der elektromotorischen Kraft im Brunnenwasser, die ich übrigens nicht bloß bei diesen, sondern in noch viel auffallenderem und merkwürdigeren Grade bei früheren Versuchen mit einem andern Brunnenwasser beobachtet habe.

Beiläufig will ich bemerken, daß die Versuche IV, a bis d*), sehr gut dienen können, darzuthun, daß es für jede Länge des Schließungsdrahts ein gewisses *Maximum* der Stromkraft giebt, welches durch noch so große Verstärkung der Leitungsflüssigkeit nicht überschritten werden kann, und daß diese *Maxima* sich merklich wie die Längen der Schließungsdrähte selbst verhalten.

Versuchsreihe V. — Ich schloß noch mit einer Versuchsreihe, welche die Gleichheit der elektromotorischen Kraft auch für Zink-Zinn in salzsaurem und (nicht ganz gesättigtem) Salmiakwasser darthut. Die Umstände der Versuche waren übrigens denen in IV, a bis e analog.

Länge des Schließungsdrahts	Wasser mit 111 Vol. rauchen- der Salzsäure	Salmiakwasser
3l	25,5	23,8
9l	9,26	9,10
16l	5,16	5,16
36l	2,41	2,41
80l	1,07	1,16
127l	0,696	0,699

*) Die Versuche f, g, h sind nicht absolut mit denen von a bis e vergleichbar; denn die magnetische Kraft der Nadeln hatte sich ein wenig geändert. Sie entsprach 72t zu 80bc bei a bis e; 71t bei f bis h.

Dieses giebt folgende Werthe von $\frac{1}{A}$:

	a	b
8/9	0,0113	0,0113
9/16	0,0122	0,0120
16/36	0,0110	0,0110
36/80	0,0118	0,0101
80/127	0,0109	0,0121
127/3	0,0113	0,0112

2. Versuche zu einer nähern Bestimmung der Natur unipolarer Leiter,

VON

G. S. Ohm.

(Fortsetz. der S. 436 im vorigen Band abgebrochenen Abhandl.)

Die bis hierher zergliederten Beobachtungen an der Schwefelsäure bieten für das Eindringen in die Entstehungsweise der unipolaren Erscheinungen so mannigfaltige und zugleich so augenfällige Züge dar, daß ich keinen Anstand mehr nehme, die Resultate meiner Forschung über die Natur der unipolaren Leiter, so weit sie die Gegenwart gedeihen liefs, einer öffentlichen Prüfung zu unterwerfen. Sie erhellen sogar rückwärts noch an einigen Stellen die Aussicht auf die noch ziemlich stark vom Nebel umhüllten unipolaren Flammen. Wenn flüssige Schwefelsäure solche Wirkungen hervorrufen kann: warum sollte nicht auch Phosphorsäure im Moment ihrer Entstehung innerhalb der Phosphorflamme ähnliche Erscheinungen zu liefern im Stande seyn? Wenn Schwefelsäure in unipolarer Hinsicht verschieden sich äußert, je nachdem sie mit dem einen oder mit dem andern Metalle in Wechselwirkung tritt, wer kann dafür bürgen, daß nicht auch bei den Flammen solche Verschieden-

heiten sich zeigen werden, wie die von mir oben ausgesprochene Ansicht ihrer unipolaren Wirkungsweise voranzusagen sich unterfängt? Die bisher an den Flammen gemachten Versuche sind auf keinen Fall von solcher Art, daß sie meine Vermuthung zum Voraus schon verneinen können; es können mithin bloß erweiterte und vollständigere Versuche zur Gewißheit führen, und dazu wird sich auch der rechte Mann schon finden. Statt ihrer, die mir bis jetzt weiter keine Unruhe mehr verursachen, will ich dagegen eine ganz neue Klasse von unipolaren Erscheinungen zur Sprache bringen, welche die Theilnahme der Naturforscher nicht minder, als die vorige, in Anspruch zu nehmen gar wohl verdient. Im Verlaufe dieser Untersuchung hat sich nämlich bisher überall nur ein sich bildender Leitungswiderstand als die Ursache der Unipolarität erblicken lassen, während doch die Theorie bestimmt aussagt, daß eben so gut eine Gegenspannung die Veranlassung dazu hergeben könne. Es war mir nicht wahrscheinlich, daß in diesem einen Falle die Natur vom Geiste an Mannigfaltigkeit sich noch sollte überbieten lassen, und in diesem Vertrauen machte ich Jagd darauf, dergleichen Fälle in der Wirklichkeit zu fangen. Dies gelang mir auch fast überall, wo ich nur nachsah, und ohne alle Mühe; denn es scheinen Fälle solcher Art noch ungleich häufiger zu existiren, als die der vorigen Art. Da zur Möglichkeit des Eintretens unipolarer Erscheinungen dieser Art in ihrer ganzen Stärke erfordert wird, daß die erst zu erzeugende Gegenspannung der ganzen ursprünglichen Spannungssumme in der Säule nahe hin gleich komme, so war ich darauf gefast, bei meinem jetzigen Strei-

zöge nur einfache Ketten in Anwendung bringen zu können; denn ich war der Meinung, daß die Metalle, welche unsere Ketten bilden, zugleich auch diejenigen Körper ausmachen, welche die größten Spannungen hervorzubringen fähig sind. Daher fand ich mich in meiner Erwartung noch bei weitem übertroffen, als ich gewahr wurde, daß sich unter Umständen Gegen-
spannungen bilden können, die drei und noch mehr volle Zink-Kupferspannungen in sich enthalten. Durch einige Beispiele werde ich die Natur und den Umfang dieser Art von Erscheinungen am sichersten recht deutlich machen können.

Die hierher gehörigen Versuche habe ich im Wesentlichen auf dieselbe Weise wie zuvor angestellt; nur einige unbedeutende Abänderungen sind der größern Bequemlichkeit halber dabei angebracht worden. So habe ich die Säulenform hier mit einem Becherapparate vertauscht, weil ich oft in den Fall kam, die Zahl der Elemente, aus denen die Kette bestand, wechseln zu lassen, und dies auf solche Weise einfach dadurch bewerkstelligt werden konnte, daß die mit dem Multiplikator unmittelbar zusammenhängende Endplatte aus einem Becher heraus und in einen andern hinein gebracht wurde. Die specielle Einrichtung meines Apparates aber war folgende. An das eine Ende des oben beschriebenen Multiplikators wurde eine Kupferplatte, an das andere Ende eine Zinkplatte angelöthet. Zwischen diese beiden Platten stellte ich 6, mit einer mäßig starken Kochsalzlösung gefüllte, gläserne Becher, die nach ihrer Aufeinanderfolge durch gleich gerichtete Zink-Kupferbögen verbunden wurden, wobei von jedem Metalle ohngefähr ein Quadratzoll Fläche in

die Flüssigkeit des Bechers ragte. In demjenigen äußersten Becher, worin blos Kupfer, vom vorhergehenden herüber laufend, anzutreffen war, und welchen ich den 6. nennen werde, senkte ich die am Multiplikator befestigte Zinkplatte ein; in dem ersten Becher aber, in welchem sich blos Zink vorfand, brachte ich, diesem gegenüber, einen rechtwinklich gebogenen Kupferstreifen an, dessen einer Schenkel mit einer gleich grossen Fläche in die Flüssigkeit des ersten Bechers ragte, und dessen anderer Schenkel auf dem Rande dieses Bechers horizontal auflag, und so in sicherer Stellung erhalten wurde. Zwischen diesen horizontalen kupfernen Schenkel und die am Multiplikator angelöthete, in derselben Lage und Höhe befestigte, Kupferplatte setzte ich ein flaches Glasgefäß, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden unipolaren Flüssigkeit bestimmt war, so hin, daß sein Boden mit den beiden neben ihm liegenden horizontalen Kupferplatten einerlei Höhe erhielt. Verband ich nun mit diesen beiden Kupferplatten den im Glasgefäße befindlichen Körper durch zwei der schon früher beschriebenen Metallbögen, so war ich sicher, fortwährend eine Kette von 6 Zink-Kupferplatten vor mir zu haben, wenn nur die beiden verbindenden Bögen von demselben Metalle genommen wurden; welches Metall übrigens auch immer dazu dienen mochte, was bei meiner Untersuchung das Haupterforderniß war; und wollte ich statt dieser eine Kette von weniger, z. B. von drei, Zink-Kupferspannungen auf den zu untersuchenden Körper einwirken lassen, so hatte ich in diesem Falle blos das den dritten und vierten Becher verbindende Zink-Kupferelement wegzunehmen und in den dritten Be-

cher, dem Kupfer gegenüber, die am Multiplicator angelöthete Zinkplatte auf die gewohnte Tiefe einzusenken. Noch will ich zur Vermeidung einer jeden Zweideutigkeit betonen, daß ich unter positiver oder negativer Kupferplatte die neben dem flachen Glasgefäße in horizontaler Richtung liegenden verstehe, welche dem positiven und negativen Pole des Becherapparates entsprechen, und unter positiven und negativen Metallbogen die von den gleichnamigen Kupferplatten in das flache Glasgefäß übergeführten. Außerdem schien es mir überflüssig, die Richtung, nach welcher Seite hin die Magnetnadel durch den Strom abgelenkt wird, näher zu bezeichnen, so lange sie sich schon von selber versteht; nur wo dies nicht der Fall war, habe ich ihr ein Beiwort zugesellt.

In das Glasgefäß dieses Apparates goß ich concentrirte Schwefelsäure und schloß, nachdem ich bloß zwei Zink-Kupferelemente beibehalten hatte, die Kette durch zwei Bogen aus einerlei Metall, wobei sich mir an den verschiedenen Metallen, woraus diese Bogen bestanden, der Reihe nach folgende Erscheinungen darboten. *Platin* gab im ersten Augenblick einen ziemlich lebhaften jedoch nicht sehr starken Ausschlag; aber schon nach kurzer Zeit blieb die Doppelnadel ruhig auf 1° stehen. *Gold* gab nur einen schwachen Ausschlag und bald zeigte die Nadel $\frac{1}{4}^{\circ}$ an. *Silber* verursachte ein starkes Anschlagen der Nadel an das bei 90° eingesteckte Hinderniß, aber schon nach kurzer Zeit war sie bis auf 32° gesunken, eine Erschütterung trieb sie wieder bis auf 50° hin; das positive Silber wurde von der Säure schnell angegriffen und erschien schwarz. Bei *Kupfer* schlug die Nadel

an das bei 90° eingesteckte Hinderniß, und zeigte nach längerer Zeit noch über 50° ; aber plötzlich und zwar ohne wahrnehmbare Ursache fiel die Nadel bis auf 8° und ging nach geschehener Erschütterung noch tiefer bis auf $2\frac{1}{4}^\circ$. Bei *Eisen* schlug die Nadel bei 90° stark an; bald zeigte sie 12° ; es zeigte sich hier fortwährend eine ziemlich starke Gasentwicklung, während eine solche bei den früheren Metallen entweder gar nicht (Gold und Platin), oder nur sehr unbedeutend und nur im Anfange der Wirkung (Kupfer und Silber) eintrat. *Zinn* verursachte nur einen schwachen Anschlag bei 90° , bald zeigte die Nadel $10\frac{1}{4}^\circ$, später $7\frac{1}{4}^\circ$ wo sie ruhig stehen blieb; hier, so wie bei dem Blei, war die Gasentwicklung nur ganz unbedeutend. *Blei* verursachte einen stärkern Anschlag, die Nadel zeigte bald 12° , später 10° ; Erschütterung blieb hier, so wie bei Zinn, unwirksam. *Zink* veranlaßte einen noch viel stärkern Anschlag bei 90° , die Nadel zeigte bald 6° , später 2° . Wurde mittelst einer an ihrem Ende zugeschnittenen Glasröhre ein Tropfen Wasser so auf den negativen Zinkbogen angebracht, daß er an ihm herab in die Säure floss, so zeigte sich dabei keine erhebliche Aenderung in der Wirkung der Kette, wurde aber dasselbe Verfahren an dem positiven Zinkbogen wiederholt: so entstand in dem Augenblicke, wo der Wassertropfen mit der Säure sich mischte, ein äußerst lebhafter Strom, der jedoch allmählig wieder schwächer wurde. Ließ man die beiden Metallbogen in einem der vorigen Versuche einander unmittelbar berühren, so daß sie nicht mehr durch die Säure von einander entfernt gehalten wurden, so stieg die Nadel plötzlich und kam bei 80° zur Ruhe. Die ungeheure Schwä-

ehung des Stromes durch die Dazwischenkunft einer noch so kurzen Strecke Schwefelsäure in den meisten der vorliegenden Versuche kann allerdings befremden. Die Schwefelsäure nimmt hier ganz den Anschein eines sehr schlechten Leiters an; aber schon die Versuche *de la Rive's* haben in einem ähnlichen Falle gezeigt, daß dabei nicht sowohl die leitende Kraft dieser Flüssigkeit, als gewisse Bedingungen an den Stellen, wo die Metalle in sie eintauchten, im Spiele seyen. Nach unsern früheren Versuchen kommt uns eine solche Schwächung nicht mehr unerwartet bei Zink, Silber, Kupfer und zur Noth auch bei Eisen; desto auffallender tritt sie uns aber bei Gold und Platin, zum Theile auch bei Zinn und Blei entgegen, denn Gold und Platin geben dort den stärksten Strom, hier aber reihen sie sich an die mindest wirkenden Metalle an. Ein neckender Dämon bemüht sich unsere Sinne zu verstricken und unsere Urtheilskraft zu lähmen; jedoch er flieht, wenn wir nur muthig ihm entgegen gehen.

Um den Grund der eben wahrgenommenen Neuerungen zu erfahren, schliessen wir wieder die vorige, zwei Zink-Kupferspannungen in sich enthaltende, Kette mit den beiden Platinbögen in concentrirter Schwefelsäure. Nachdem die Nadel bis auf 1° gesunken ist, nehme man einen von den beiden Kupferbögen und leite ihn von der negativen Kupferplatte in die Säure neben dem in seiner Lage beharrenden Platinbogen, der Stand der Nadel wird dadurch gar nicht, oder kaum merklich geändert werden; führt man aber auf dieselbe Weise den Kupferbogen von der positiven Kupferplatte in die Säure, neben dem dortigen Platinbogen, so wird die Nadel schnell steigen und bei 90°

anschlagen. Man könnte versucht werden zu glauben, daß die durch einseitige Einführung des Kupfers eintretende geringe Differenz der Spannungssumme in der Kette den Hauptantheil an dieser Wirkung habe; allein man kann eben so gut anstatt des Kupferbogens einen dritten Platinbogen wählen, und wird doch immer noch auf der negativen Seite keine, oder doch nur eine höchst unbedeutende, auf der positiven Seite hingegen eine sehr beträchtliche Abweichung der Nadal gewahr werden, wiewohl im jetzigen Falle kein Anschlag bei 90° erfolgen kann, wie schon aus den vorigen Versuchen unmittelbar hervorgeht. Nimmt man anstatt des Metallbogens einen kurzen und nicht sehr dünnen, mit Wasser mäsig angefeuchteten Docht, legt diesen der Länge nach an einen der beiden Platinbogen gut an und schiebt ihn so in die Säure hinab, so zeigt sich auf der negativen Seite eine nur äußerst geringe, auf der positiven Seite hingegen eine viel beträchtlichere Erhöhung des Stromes, wiewohl letztere noch immer weit geringer ausfällt als bei dem Kupferbogen, was jedoch ohne Zweifel in dem geringeren Leitungsvermögen des Wassers seinen Grund hat. Läßt man, anstatt den mit Wasser genässten Docht anzuwenden, einen Tropfen Wasser, wie vorhin beim Zinke, an dem Platinbogen in die Säure hinabrinnen, so zeigt sich eine noch geringere Verschiedenheit auf beiden Seiten, was um so unerwarteter erscheinen wird, je größer in diesem Falle die Verschiedenheit beim Zinke war; die Ursache dieser Ungleichheit der Wirkungen in beiden Fällen wird sich jedoch bald zeigen. — Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, daß der Grund, weshalb die Stromeswirkungen bei concentrirter Schwef-

fehlsäure zwischen Platin fast gänzlich ausbleiben, vorzugsweise an der Grenze zwischen der Säure und dem positiven Platinbogen zuzusuchen sey; wir wollen uns dabei die Mühe nehmen, nachzuzusuchen, worin er bestehe.

An den Enden der Platinbogen, wo sie in die Säure ragen, läßt sich auch nicht die leiseste Aenderung, weder in feuchtem, noch in getrocknetem Zustande, wahrnehmen, daher läßt sich nicht wohl denken, daß die von uns bemerkte Schwächung des Stromes in einem zwischen dem positiven Platinbogen und der Säure sich bildenden Widerstande der Leitung aufzusuchen sey, vielmehr wird die Vermuthung in uns aufsteigen müssen, daß jene Wirkung Folge einer, an jener Stelle sich erzeugenden, Spannung sey. Das wirkliche Daseyn dieser vermuthlichen Spannung läßt sich nun in der That durch den Versuch auf folgende Weise darthun. Man stelle sich für einen Augenblick vor, daß die fragliche Spannung zwischen der Säure und dem negativen Platinbogen nachzuweisen wäre, so hätte man weiter nichts zu thun, als die am Multiplicator angelöthete Zinkplatte aus ihrem Becher herauszunehmen und zu gleicher Zeit einen an dasselbe Multiplicatorende angebrachten Platinstreifen in die Schwefelsäure, worin der negative Platinbogen stehen bleibt, einzutauchen, so daß eine Kette entsteht, welche aus dem an seinen beiden Enden mit Platin versehenen Multiplicator und der Säure gebildet ist; wäre daher zwischen der Schwefelsäure und dem negativen Platinbogen eine einseitige Spannung während der Wirkung der vorangegangenen Kette erzeugt worden, so müßte sich diese in der jetzigen Kette durch einen ihr entsprechenden Strom zu erkennen geben, und umge-

kehrt, wenn nicht zwischen der Säure und den beiden Platinstücken eine einseitig verschiedene Spannung zuvor erzeugt worden ist, so kann auch jetzt, wo alle Bestandtheile der Kette symmetrisch hervongerufen worden sind, kein Strom sich bilden*); und in der That wird man auf diesem Wege eine, wiewohl nur sehr geringe Spannung zwischen der Säure und dem negativen Platinbogen zu entdecken im Stande seyn. — Dasselbe Verfahren läßt sich mit einer geringen Abänderung auch dann noch in Anwendung bringen, wenn, wie es hier wirklich der Fall ist, eine am positiven Platinbogen vielleicht entstandene Spannung ausgemittelt werden soll. Man hat zu dem Ende nur die an dem Multiplicator angelöthete Zinkplatte aus dem Becher, worin sie sich befindet, herauszunehmen und wohlge- reinigt an die Stelle der an sein anderes Ende angelötheten Kupferplatte zu setzen, und umgekehrt diese an die Stelle von jener; hierauf die Zink-Kupferelemente, wodurch die wirksamen Becher mit einander verbunden worden sind, umzukehren; endlich den rechtwinklich gebogenen Kupferstreifen mit einem gleichgeformten Zinkstreifen zu vertauschen. Auf solche Weise wird wieder eine Kette von derselben Anzahl Zink-Kupferspannungen gebildet, die als solche mit der vorigen völlig einerlei Wirkung behält auf die zwischen den beiden Platinbögen ruhende Säure; aber

*) Man hat hier allerdings auf einen durch das ungleichzeitig erfolgende Eintauchen der Platinstücken in die Säure möglicherweise entstehenden Effect noch Rücksicht zu nehmen; ich habe aber durch vorangeschickte Versuche mich überzeugt, daß an meinem Apparat ein solcher Effect durchaus nicht wahrzunehmen ist, woran die Stärke der Säure, zum Theil auch die Kleinheit meiner Platinflächen, Schuld seyn mag.

jetzt hängt der positive Platinbogen mit dem Multiplikator metallisch zusammen, so daß mittelst eines am andern Multiplicatorende angebrachten Platinstreifens eine an diesem Bogen vielleicht gebildete Spannung ganz auf dieselbe Weise erkannt werden kann, wie vorhin an den negativen Bogen. Durch das hier angegebene Mittel habe ich mich von der Anwesenheit einer starken Spannung, die sich zwischen der Säure und dem positiven Platinbogen bildet, überzeugt. Nachdem nämlich die Kette auf die angezeigte Art abgeändert, die beiden Platinbogen von den neben dem Glasgefäße liegenden Zinkplatten in die Säure übergeführt worden waren, und die Wirkung der so geschlossenen Kette bis auf 1° gesunken war, hob ich die am andern Ende des Multiplikators angelöthete Kupferplatte aus ihrem Becher heraus, und brachte, so schnell wie möglich, den an diesem Multiplikatorende befestigten Platinstreifen in die Säure hinein; dann schritt die Nadel durch eine beträchtliche Anzahl von Graden hindurch in einer Richtung vorwärts, welche der zuvor Statt gefundenen Ablenkung gerade entgegengesetzt war. Die Anzahl dieser Grade wird um so größer, je schneller das Ueberführen des Platinstreifens in die Säure geschieht, nachdem die Kupferplatte aus dem Becher herausgehoben worden ist, weil die entstandene Spannung nach erfolgter Oeffnung der Kette bald wieder verloren geht. Ich habe deswegen eine kleine Vorrichtung gebraucht, wie sie sich jeder leicht ersinnen kann, um beide Aenderungen so viel wie möglich gleichzeitig zu verrichten; wer indessen größere Platinflächen in die Schwefelsäure tauchen läßt, als die meinigen waren, die nur etwa eine halbe

Quadrathlinie betrogen, der wird auf jenen Umstand keine so große Sorgfalt zu verwenden brauchen und doch starke Wirkungen erlangen können. Durch diesen Versuch ist sonach erwiesen, daß zwischen dem positiven Platinbogen und der Säure, der Kette entgegen, eine Spannung von beträchtlicher Größe durch den Strom hervorgerufen wird, und dieser Umstand, in Verbindung mit den zuvor wahrgenommenen Erscheinungen, rechtfertigt vollkommen den Schluß, daß diese Spannung die Hauptursache jener Schwächung des Stromes hergiebt, welche wir beobachten, wenn concentrirte Schwefelsäure zwischen Platin in eine Kette von zwei bis drei Zink-Kupferspannungen eingeführt wird. Dieselbe Folgerung läßt sich auf dieselbe Weise auch für den Fall bestätigen, wenn Gold statt Platin zu dem Versuche genommen wird, und man kann sich in beiden Fällen noch überdies leicht überzeugen, daß dieselbe Spannung auch in jeder andern, aus noch so vielen Zink-Kupferelementen bestehenden, Kette vorhanden ist, aber an Stärke nicht mehr zunimmt, so wie die Zahl der Elemente drei übersteigt, wesswegen auch die Schwächung des Stromes, welche ihre Gegenwart zu Folge hat, einen um so geringeren relativen Werth erhält, je größer die Spannungsumme in der Kette ist. Bei Zink ist auch hier wieder vorzugsweise nur der oben an ihm aufgefundene Widerstand der Leitung, welchen das entstandene schwefelsaure Zinkoxyd verursacht, Schuld an der geringen Wirksamkeit der Kette; wenigstens habe ich auf dem eben angezeigtten Wege keine Spannung an ihm mit Sicherheit auffinden können, und in dieser Besonderheit liegt unstreitig auch der Grund, warum ein am posi-

ven Zinkbogen in die Säure rinnender Wassertropfen eine ungleich größere Verstärkung der Wirkung veranlaßt, als wenn der Wassertropfen am positiven Platin in die Säure rinnt. Am Zinke hebt der herabrinnende Wassertropfen, indem er das gebildete schwefelsaure Zinkoxyd auflöst, den die Schwächung bewirkenden Widerstand der Leitung plötzlich auf und läßt, auf kurze Zeit wenigstens, den Strom in seiner vollen Stärke thätig werden, während am Platin der herabrinnende Wassertropfen die Säure bloß verdünnt, wodurch die eingetretene Gegenspannung zwar vermindert, aber nichts weniger als gänzlich aufgehoben wird. Directe Versuche haben mich nämlich belehrt, daß so wie möglichst concentrirte Schwefelsäure eine Gegenspannung von zunächst drei Zink-Kupferspannungen erzeugen kann, so kann schon ziemlich gewässerte Schwefelsäure doch noch 2 Zink-Kupferspannungen überwältigen und also bei obigem Versuche am Platinbogen einer Verstärkung der Wirkung noch entgegen seyn. Ueberhaupt will ich gleich jetzt bemerken, daß die hier entdeckte Gegenspannung am positiven Platin oder Gold, in Berührung mit der Schwefelsäure, nicht dieser Säure eigenthümlich ist, sondern allen Säuren in Berührung mit Metallen, die sie nicht angreifen, wenn auch nicht immer in derselben Stärke gemein zu seyn scheint, wie ich wenigstens an den mir zur Hand liegenden Säuren, namentlich der Salpetersäure und der Salzsäure, bestätigt gefunden habe. Ich habe auf die Wirkungsverschiedenheiten des Zinkes und des Goldes oder Platins in obigen Versuchen besondere Rücksicht nehmen zu müssen geglaubt, weil sie die beiden Angeln sind, um welche sich alle an-

den Erscheinungen dort drehen; bei den übrigen Metallen treten nämlich jene beiden Ursachen, welche an Zink und Gold oder Platin nur einzeln thätig waren, in Verbindung mit einander auf, und geben dadurch Veranlassung zu gar mannigfaltigen Uebergängen, deren nähere Beschreibung, die mich zu weit führen würde, ich hier ganz übergehe.

Die hier mit Hülfe des Multiplicators an Schwefelsäure zwischen Gold und Platin wahrgenommenen Erscheinungen, und ähnliche bei andern Säuren und Metallen, tragen alle Charaktere der negativ unipolaren Erscheinungen so vollständig an sich, daß sie sich von den früher abgehandelten durch nichts als darin unterscheiden, daß in beiden Fällen eine ganz verschiedene Veranlassung sie bewirkt. Zwar kann die im letzteren Fall eintretende Gegenspannung eine gewisse Größe (bei der concentrirten Schwefelsäure & Zink-Kupferspannungen) nicht überschreiten, so daß eine Säule, in welcher die erregende Spannungssumme immer zunimmt, von da ab die unipolaren Erscheinungen der letztern Art immer mehr verdeckt, indem in ihr die Stromeswirkungen fortwährend wachsen und, relativ genommen, immer näher an diejenigen hinrücken, welche auch ohne Gegenspannung sich zeigen würden. Allein diese Beschränkung, wodurch sich letztere Unipolaritätsäußerungen von den früheren zu unterscheiden scheinen, bringt sie ihnen nur um so näher; denn so wie hier der Grad, in welchem die unipolaren Erscheinungen auftreten, von der Relation abhängig ist, in welcher die ursprüngliche Spannungssumme und die sich bildende Gegenspannung zu einander stehen, so hängt dort, wie ich oben schon

erinnert habe, der Grad der Erscheinungen von der Relation ab, in welcher der ursprüngliche Gesamtwiderstand der Säule zu dem im unipolaren Körper sich bildenden Widerstande steht. Die zum Erweise dieser neuen Klasse von unipolaren Erscheinungen bisher beigebrachten Versuche sind an sich schon so entscheidend, daß es fast überflüssig ist, noch mehr hinzuzufügen; um indessen in einem nur eben erst betretenen Gebiete die festen Stellen möglichst zu vervielfältigen, habe ich mich nicht zurückhalten lassen, mit dem Früheren auch noch die elektrometrischen Anzeigen zu verknüpfen. Zu diesem Ende versah ich das schon oben gebrauchte *Bohnenberger'sche* Elektrometer mit seinem, aus zweizölligen Messingscheiben bestehenden, Condensator, und um doch einigermaßen die Stärke der elektrometrischen Anzeigen unter einander vergleichen zu können, gab ich den Polplatten der trockenen Säulchen eine solche Entfernung von einander, daß der Goldstreifen nur dann an sie anschlug, wenn ich den Condensator mit zwei Zink-Kupferspannungen geladen hatte, und selbst da nur dann, wenn ich die obere Platte von der untern mit großer Schnelligkeit entfernte. Die Prüfung der elektrometrischen Aeußerungen geschah in folgender Art. Während die Säure mit dem Erdboden in Verbindung erhalten wurde, — indem ich ein mit Wasser gefülltes höchst feines Haarröhrchen, auf dessen obere Oeffnung ich den Finger fest andrückte, während ich das andere Ende dieses, übrigens wohl abgetrockneten, Röhrchens in die Säure führte — stellte ich die Leitung von einem der beiden Platinbögen zu einer der beiden Condensatorplatten durch einen mit Wasser angefeuchteten, baumwolle-

nen Docht her und berührte dann die andere Condensatorplatte mit dem Finger, worauf ich die Leitung vom Platinbogen zur Condensatorplatte wieder aufhob und die Art und Stärke der Wirkung am Elektrometer durch die Trennung der Condensatorplatten von einander untersuchte. Auf solche Weise fand ich, wenn ich den Versuch am *positiven* Platinbogen anstellte, die von ihm ausgehende Wirkung *positiv* und von solcher Stärke, daß der Goldstreifen lebhaft anschlug, wodurch sich bedeutend mehr als zwei Zink-Kupferspannungen zu erkennen gaben; der *negative* Platinbogen zeigte sich *negativ* geladen, die Stärke dieser negativen Ladung war aber so gering, daß der Goldstreifen sie nur durch eine geringe Bewegung nach entgegengesetzter Seite zu erkennen gab. Man sieht hieraus, daß der Unterschied der elektrometrischen Anzeigen auf beiden Seiten der Schwefelsäure ausnehmend groß ist, worin sich eben ihr unipolares Verhalten entschieden ausspricht. Ob übrigens die schwache negative Elektrizität, welche am negativen Platinbogen wahrgenommen wird, der Kette eigenthümlich angehöre, oder ob sie nicht vielmehr, zum Theile wenigstens, einer zwischen dem Wasser in der die Ableitung bewirkenden Glasröhre und zwischen der Säure sich bildenden Spannung beizulegen sey, darüber kann ich freilich nicht mit Sicherheit entscheiden, indessen hängt zum Glücke von einer solchen Entscheidung auch nichts ab.

Indem ich auf das Ursächliche der Wirkungsverschiedenheit der Säuren nach beiden Seiten hin, wenn sie die Kette schliessen, auf ein und dasselbe Metall zurückging und damit die schönen Versuche *Pfaff's* über das elektromotorische Verhalten der Säuren und

Alkalien gegen Metalle in Verbindung brachte, wurde ich zu dem Schlusse geführt, daß alkalische Körper zwischen Metallen, die sie nicht angreifen, in eben der Weise positiv unipolare Erscheinungen hervorrufen werden, wie die Säuren negativ unipolare. In der That habe ich mich überzeugt, daß z. B. concentrirte Aetzkalilauge, in welche ich noch einiges überschüssige feste Kali gebracht hatte, nicht nur positiv unipolare Erscheinungen in gleicher Art, wie die concentrirte Schwefelsäure negativ unipolare, sondern sogar noch in bedeutend größerer Stärke zu Stande bringt. Ohne mich hierbei noch länger aufzuhalten, will ich bloß kurz anführen, daß Aetzkalilauge die Wirkung einer Kette von drei Zink - Kupferelementen unter denselben Umständen, wie vorhin, dermaßen schwächt, daß die Doppelnadel von den verschiedenen Metallen zu beiden Seiten der Lauge in ganz kurzer Zeit in folgende Stellungen zurück getrieben worden ist: bei *Platin* auf $6\frac{1}{2}^{\circ}$; bei *Gold* auf 1° ; bei *Silber* auf $2\frac{1}{2}^{\circ}$; bei *Kupfer* auf 46° ; bei *Eisen* auf 16° ; bei *Zinn* auf 15° ; bei *Blei* auf 20° ; bei *Zink* auf 75° . Auch hier zeigte sich wieder bei mehreren der leicht oxydirbaren Metalle, und namentlich bei Blei, ein sehr auffallendes Schwanken der Wirkung, was ohne Zweifel von dem eigenthümlichen Verhalten der bei diesen Metallen am positiven Bogen sich bildenden Verbindung von Kali und Metalloxyd zur Kalilösung abhängt. Die Entstehung dieser neuen, der galvanischen Wirkung fremden und ihr gewissermaßen zuwider laufenden Verbindungen bringt eine Complication der Erscheinung hervor, welche an den edlen Metallen sich unter keinen Umständen wahrnehmen läßt; man darf daher die so mächtige

Wirkung bei Zink auch nicht etwa vorzugsweise seinem geringeren Vermögen, eine Gegenspannung zu erzeugen, beilegen wollen, denn es läßt sich darthun, daß an dem positiven Zinkbogen eine der Kettenwirkung förderliche Spannung von erheblicher GröÙe durch das neu gebildete Product erregt wird, die sich sogar nach der Wegnahme dieses Bogens aus der Kette noch eine Zeit lang unmittelbar am Condensator zu erkennen giebt. Das Verhalten der concentrirten Kalilauge gegen die edlen Metalle ist auch in jeder andern Hinsicht dem der concentrirten Schwefelsäure ganz analog. Schiebt man hier, wie dort geschehen ist, einen mit Wasser angefeuchteten Docht längs des Metallbogens in die Kalilauge hinab, so wird jetzt durch diese Operation am *positiven* Bogen eine *kaum merkbare*, am *negativen* Bogen hingegen eine *recht bedeutende* Verstärkung des Stromes bewirkt; der *negative* Metallbogen, auf die vorige Weise an dem mit dem Condensator bewaffneten Elektrometer geprüft, zeigt jetzt eine *sehr starke negative* Elektricität, der *positive* Metallbogen hingegen eine *nur schwache positive* an. Die concentrirte Kalilauge trägt sonach alle Eigenschaften eines positiv unipolaren Körpers, wie die concentrirten Säuren die Eigenschaften eines negativ unipolaren, vollständig in sich, so lange wenigstens, als die Gesamtspannung der übrigen Kette eine bestimmte GröÙe nicht überschreitet; in dem Maße freilich, in welchem jene Grenze von der Säule überschritten wird, zeigen sich die unipolaren Eigenschaften dieser Art nur in einem geringeren und fortwährend abnehmenden Grade.

Aus den bisherigen Wahrnehmungen läßt sich

mit grosser Zuversicht schon voraussagen, daß concentrirte Auflösungen von Mittelsalzen, eben weil diese zu gleicher Zeit einen sauer und einen kalisch wirksamen Bestandtheil in sich enthalten, auch jene beiderlei Wirkungen zugleich in sich aufnehmen werden, und zwar vollständig, so lange als die ursprünglich in der Kette vorhandene Gesammtspannung eine gewisse, durch die Natur des Mittelsalzes bestimmte Grösse nicht überschreitet. Diese Folgerung findet man in der Erfahrung auch vollkommen bestätigt. Die concentrirte Mittelsalzlösung hebt den Strom einer Kette von gewisser, oft unwartet grosser Stärke beinahe völlig auf; am Elektrometer hingegen zeigt sie auf beiden Seiten entgegengesetzte Elektricitäten, die an Stärke zwar nicht vollkommen, was auch nicht zu erwarten war, aber doch mehr als zuvor einander gleich sind, so zwar daß der Ueberschuss bald auf die eine, bald auf die andere Seite fällt. Da diese Klasse von Erscheinungen schon ausser den Grenzen dieser Arbeit liegt und überhaupt weniger zu einer bloß qualitativen Untersuchung, die hier, so Gott will nur als Vorläufer eines bessern, zur Erreichung eines noch nicht scharf begrenzten Zweckes wohl eintreten durfte, geeignet ist: so begnüge ich mich bloß auf die Stellen hinzuweisen, wo schon vor längerer Zeit solche Erscheinungen mehreren Naturforschern, ihres grossen Umfanges wegen befremdend, entgegen getreten sind. (Man vergleiche *Davy's* letzte Abhandlung in *Kastner's* Proteus I. S. 243—246. — *Fechner's* Beobachtung in der neuesten deutschen Uebersetzung von *Biot's* Physik III. S. 278 auf 279. — *Fischer's* Schrift: „das Verhältniß

der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Electricität.“ Berlin 1830. S. 194—205.)

Zum Schlusse werde ich nun noch folgenden Versuch beschreiben. In concentrirte Schwefelsäure brachte ich die an das eine Ende des Multiplicators gelöthete Kupferplatte von $\frac{1}{4}$ Quadratzoll Oberfläche, und schloß die Kette mit Zink von $\frac{1}{4}$ Quadratlinie Oberfläche, welches an das andere Ende des Multiplicators angelöthet worden war; die Doppelnadel des Multiplicators sank in kurzer Zeit noch unter 4° herab. Als ich hingegen in dieselbe Säure und auf dieselbe Weise eine Zinkplatte von $\frac{1}{4}$ Quadratzoll Oberfläche brachte, und die Kette mit Kupfer von $\frac{1}{4}$ Quadratlinie schloß, zeigte die Nadel nach viel längerer Zeit noch 63° , und selbst nach Ablauf von 20 Minuten noch 50° an. Es liefert dieser Versuch, wenn ich nicht irre, das erste Beispiel, wo eine Vermehrung des positiven Metalls in der einfachen Kette zu einer Verstärkung ihrer Wirkung ungleich mehr beiträgt, als eine Vermehrung der negativen Metallfläche. Ich zweifle nicht, daß zu diesem einen Beispiele sich noch gar manche andere gesellen werden; denn obige Erfahrungen geben jetzt schon deutlich die Stelle zu erkennen, wo man dergleichen aufzusuchen habe.

Durch die in vorliegender Abhandlung von mir niedergelegten Thatsachen scheint das Wesen der Unipolarität in seinen Elementen ergriffen, das Räthselhafte aus dem Bereiche jener Erscheinungen glücklich verjagt worden zu seyn; die Art aber, wie ich zu diesen Thatsachen gelangt bin, giebt ihnen eine noch ungleich höhere Bedeutung, denn sie erhebt jedes einzelne Individuum zum Repräsentanten seiner Gattung

Nicht eine von jenen Thatsachen ist zufällig aufgefunden oder durch vielfache Combination der Versuche mühsam erhascht worden, sondern alle sind mit Nothwendigkeit aus der schon fertigen Idee leicht und sicher hervorgegangen. Darin liegt der Grund, warum obige Versuche einen solchen Charakter von Allgemeinheit um sich verbreiten, daß in jedem noch eine ganze Reihe anderer, verwandter, sich zuversichtlich voraussehen, von jedem aus ein fester Blick auf die Gesammtheit galvanischer Erscheinungen sich werfen läßt. Die wichtigsten dieser allgemeinen Gesichtspunkte werde ich noch in folgenden wenige Rubriken zusammenfassen.

1. So wie die concentrirte Schwefelsäure wird auch das Brom, welches nach *de la Rive* mit jener hinsichtlich der chemischen Wirkung auf Metalle und der elektromagnetischen auf den Multiplicator alle Eigenschaften gemein hat, unipolare Erscheinungen zu Stande zu bringen; selbst die concentrirte, rauchende Salpetersäure giebt dazu alle Hoffnung, weil nach *Fischer* die meisten salpetersauren Metallsalze in ihr, wenn nicht unauflöslich, doch schwer auflöslich sind, denn es ist kaum zu glauben, daß den festen Salzen überhaupt die zur Hervorbringung der unipolaren Erscheinungen erforderliche geringe Leitungsfähigkeit abgehen sollte. - Böte die heutige Chemie hinsichtlich der Auflöslichkeit der Metallsalze in ihren eigenen concentrirten Säuren mehr sichere Data dar, so würden außer den hier angezeigten noch gar viele andere Stellen andeuten, wo unipolare Erscheinungen mit Gewissheit sich voraus verkünden lassen, wenn damit zugleich eine genaue Kenntniß der Leitungsgüte der ver-

schiedenen festen Salze in Verbindung gebracht würde. Ueberall, wo in der galvanischen Kette feste und schwer auflösliche Producte, wenn auch in noch so geringer Menge und darum nur schwer erkennbar, sich bilden müssen, sind starke und ungewöhnliche Modificationen der Kettenwirkung zu erwarten, sey es wegen des geringen Leitungsvermögens dieser Erzeugnisse, oder wegen ihrer einseitig auftretenden elektromotorischen Kraft. Selbst die Schwerauflöslichkeit mancher Metallsalze in Wasser ist in dieser Hinsicht nicht außer Acht zu lassen. So giebt ohne Zweifel die Natur des schwefelsauren und des basisch salpetersauren Bleies Aufschluß über die geringe Wirksamkeit einfacher galvanischer Ketten selbst mit verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, wenn Blei das positive Metall der Kette ausmacht. Wie große Sorgfalt man aber zuweilen auf die Entdeckung solcher Anflüge zu verwenden habe, davon liefert das oben angeführte Beispiel vom Kupfer in concentrirter Schwefelsäure den besten Beweis. Vielleicht daß manche der kürzlich von *Fischer* und *Wetzlar* ans Licht gezogenen, merkwürdigen Erscheinungen bei der Auflösung und bei der Fällung der Metalle von diesem Gesichtspunct aus mit Glück sich weiter verfolgen lassen.

2. Man hat schon vor längerer Zeit die Wahrnehmung gemacht, daß Salpetersäure oder Salzsäure zwischen Gold und Platin, Salzsäure zwischen Silber und einem der vorigen Metalle, unwirksame Ketten geben, und daraus geschlossen, daß der chemische Proceß und die galvanische Wirkung in einem gewissen Wechselverhältnisse zu einander stehen. So lange man es dabei bewenden liefs, war man ohne allen

Zweifel in einer Annäherung zur Wahrheit begriffen; wenn man aber, auf jene Thatsachen gestützt, noch weiter gehen zu dürfen glaubte, und zuversichtlich die Behauptung hinstellte, daß der chemische Proceß das Bedingende des galvanischen Stromes sey, so ist man zuverlässig von der Wahrheit wieder abgekommen. Obige Versuche zeigen nämlich bis zur Evidenz, daß die Unwirksamkeit jener Ketten nicht deswegen eintritt, weil die Abwesenheit des chemischen Processes das Daseyn des galvanischen Stromes unmöglich macht, sondern deswegen, weil die Kettenwirkung, von dem chemischen Prozesse unaufgehalten, bereits schon abgelaufen ist. Der chemische Proceß hebt die unipolaren oder bipolaren Gegenspannungen, auf deren endliche Darstellung das Streben der Kette fortwährend hingerichtet bleibt, immer wieder auf, und reizt auf solche Weise die galvanische Kette unablässig an, die schon geschehene Wirkung immer wieder aufs Neue zu vollbringen; er erhält die Kette stets wach, er spornt sie fort und fort zur Thätigkeit an, aber er ruft sie nie ins Daseyn. Das Zufällige und Veränderliche eines bloß neben der Kette existirenden chemischen Processes, spricht sich auch darin aus, daß er nicht immer, wie in den oben angeführten Beispielen, den elektrischen Strom zwingt, sich länger unserem Blicke zu zeigen, sondern zuweilen auch umgekehrt ihn abhält, in seiner ursprünglichen Stärke sich zu bewegen, wie das Verhalten des positiven Silbers, Kupfers und Zinks in concentrirter Schwefelsäure auf die sprechendste Weise darthut. Die Oxydirbarkeit des positiven Metalls in Berührung mit einer Flüssigkeit, die sauer oder salzig ist, trägt allerdings zur längeren Abhaltung,

auch wohl zur Verstärkung der Endwirkung der Kette bei, indem die continuirliche Verbindung des Metall-oxydes mit der Säure an der Stelle, wo sie vor sich geht, die dort von der Kette mittelst der Säure beabsichtigten Gegenspannung schmälert, vielleicht in Fällen ganz und gar abhält. Eine ähnliche Modification der Wirkung würden wir auch auf der Seite der zur Kette gebrauchten negativen Metalle wahrnehmen können, wenn nicht auf unserer Erde dem Auftreten hydrogenisirter Metalle und ihrer Verbindung mit kalischen Stoffen mehr Hindernisse entgegenständen, als dem Entstehen der Oxyde und ihrer Vereinigung mit Säuren; aber, wenn schon hieraus die grössere Seltenheit solcher Modificationen auf der andern Seite in die Augen springt, so beweist doch bis jetzt nichts ihre gänzliche Abwesenheit. Ließen sich dergleichen Fälle in der Wirklichkeit auffinden, so würden wir dadurch in den Stand gesetzt, starke hydroelektrische Ketten zu bilden, welche ungleich beständiger sich zeigen müßten, als alle bisherigen, und die in Hinsicht der Beständigkeit, wiewohl aus andern Gründen, den thermoelektrischen Ketten sich nähern müßten.

Ausdrücklich will ich übrigens noch den Vorwurf von mir ablehnen, als hätte ich durch vorstehende Bemerkungen im Sinne, eine absolute Verschiedenheit zwischen dem chemischen Proceß und der galvanischen Wirkung im Allgemeinen, festzustellen. Was ich hier vorgebracht habe, betrifft ausschließlich bloß den die Kettenwirkung zufällig begleitenden chemischen Proceß, oder, um mich noch bestimmter auszudrücken, denjenigen Proceß, welcher unter den eben vorhandenen Umständen, es mögen diese schon ur-

sprünglich da gewesen oder seither durch die Kette erst herbei geführt worden seyn, auch ohne die fernere Dazwischenkunft der Kette sich zeigen müßte. Von diesem läßt sich alles das aussagen, was ich so eben vorgebracht habe, ohne daß jener Vorwurf auf den, der dieses thut, in Anwendung gebracht werden könnte, denn auch eine galvanische Kette kann in eine andere, bald hemmend, bald förderlich, eingreifen.

3. Was aber den aus der Kettenwirkung unmittelbar hervorgehenden und mit ihr identischen chemischen Proceß anlangt, so scheinen alle einzelnen That- sachen ganz allgemein zu bestätigen, daß er stets und hauptsächlich nur einen abspannenden Einfluß auf die Kette ausübe. Aus dem Umstande, daß in unsern gewöhnlichen Ketten die galvanische Wirkung von dem chemischen Prozesse nur auf der Seite des positiven Metalls begleitet wird, erklärt sich, warum in der Regel das negative Metall vor dem positiven dadurch sich auszeichnet, daß eine Vergrößerung seiner Berührungsoberfläche mit der Flüssigkeit die galvanische Wirkung ungleich mehr verstärkt, als dieselbe Aenderung an der positiven Oberfläche. An der negativen Oberfläche erzeugt sich nämlich vorzugsweise die Gegenspannung, und diese wird um so geringer, je geringer an den Stellen, wo sie entsteht, die Intensität des Stromes ist. In dieser Besonderheit scheinen auch alle die verschiedenen Erscheinungen, welche das Sinken der Kraft in der hydroelektrischen Kette begleiten, ihren Grund zu haben. Zwar will ich damit nicht behaupten, daß die galvanische Wirkung durchaus keine Aenderung im Leitungsvermögen der veränderten Kettentheile nach sich ziehe; aber meine Worte

zielen doch dahin, daß die erzeugte Gegenspannung im Allgemeinen weitaus den größten Antheil an der Abnahme der Kette hat. Ich werde eine nahe Gelegenheit wahrnehmen, um die Differenzen, welche hinsichtlich dieses Punctes noch bestehen, wo möglich völlig zu beseitigen.

4. Die ausnehmend geringe Stärke des Stromes, welche in obigen Versuchen nach eingetretener Gegenspannung noch übrig bleibt, verdient eine besondere Aufmerksamkeit. Der am Ende noch wahrnehmbare Strom ist seiner Natur nach nicht beträchtlich genug, um die zwischen den Metallen befindliche Flüssigkeit noch ferner zu zersetzen; aber offenbar muß er doch hinreichend seyn, die getrennten, nach Wiedervereinigung sich sehnenden Bestandtheile aus einander zu halten. Und so giebt gewissermaßen jener Stromesrückstand ein Maass ab für die gegenseitige Anziehung der beiden aus einander gehaltenen Bestandtheile, wiewohl es voreilig wäre, über das Wie dieser Messung ohne vorangegangene genauere Bestimmung zu entscheiden. Es ist jedoch nicht schwer voranzusehen, daß in Zukunft von dieser Stelle aus die Chemie eine vollständige, wissenschaftliche Begründung erhalten werde. Ich bin versucht zu glauben, daß in jenen Versuchen die so geringe, zum Auseinanderhalten der verschieden wirkenden Bestandtheile erforderliche Stromesstärke daher rühre, daß bei ihnen nur die geringe Verwandtschaft des indifferenten Wassers zu dem differenten Körper (der Säure oder dem Kali), dessen Gegensatz es vertritt, zu überwältigen ist, so daß das Wesen der dortigen Erscheinung darin zu suchen wäre, daß die Kraft des

Stromes den wasserhaltigen Körper in Wasser und in wasserfreie Substanz zu zerlegen bemüht ist; jenes giebt mit dem berührenden Metalle keine oder eine nur sehr geringe Spannung, diese hingegen eine Spannung von sehr beträchtlicher Gröfse. Es ist jedoch zur Ermittlung dieses Punctes erforderlichlich, die Gröfse der Spannung, welche wasserfreie Säuren und Kalien mit den Metallen bilden, da wo es geschehen kann, direct zu untersuchen. Auffallend ist bei jenen Versuchen der Umstand, daß stets der Strom durch Gold, sowohl mit Säure als mit Kali, noch beträchtlich mehr als durch Platin herabgedrückt worden ist; indessen findet dieser Umstand zum Theile darin seine Erklärung, daß meine Goldbögen der Flüssigkeit nur etwa den dritten Theil so viel Oberfläche darboten, als meine Platinbögen; zum Theile kann aber auch die Schuld darin liegen; daß gewöhnliches Platin immer mit fremden Metallen mehr oder weniger gemischt ist, während das Gold von aller Legirung befreit worden war.

5. Es geht aus obigen Thatsachen augenscheinlich und unmittelbar hervor, was sich aber auch schon aus den längst bekannten ohne grofse Mühe ableiten läfst, daß alle Versuche, welche man bisher zur Bestimmung von in Wasser aufgelösten, oder überhaupt zersetzbaren Flüssigkeiten unternommen hat, nicht reine, sondern stets nur durch die sich bildenden Gegenspannungen complicirte Resultate liefern konnten. Da man auf diesen Umstand nirgends noch Rücksicht genommen zu haben scheint, so sind alle Angaben der Art nur höchst unsicher, selbst wann dabei die verschiedenen Wirkungszustände der Kette gehörig in

Acht genommen worden wären. Eine vollständige Lösung jener Aufgabe wird wohl erst dann möglich werden, wenn man die Natur und Grösse der eintretenden Gegenspannungen ermittelt haben wird; indessen geben obige Erfahrungen doch schon jetzt die Mittel an die Hand, jenen Zweck in grosser Annäherung zur Wahrheit zu erreichen.

6. Endlich decken die vorangegangenen Wahrnehmungen noch die Ursache auf, warum die elektrometrischen Anzeigen der geschlossenen einfachen Kette verschieden ausfallen, je nachdem die Kette durch diese oder eine andere Flüssigkeit geschlossen worden ist (vgl. *Poggendorff's Annalen* VII. S. 118). Auch zeigen sie die Art an, wie solche Versuche angestellt werden müssen, sowohl um unter sich vergleichbar zu werden, als auch um Resultate zu liefern, wie sie von der Theorie vorausgesagt worden sind. So scheinen allmählig auch die kleinsten Theile sich gefügig an das Ganze anschmiegen zu wollen. Der Himmel gebe zum Ausbau des Gebäudes seinen Segen!

L i c h t.

Ueber die neuesten Verbesserungen der Teleskope und Mikroskope in England,

vom

Professor Marx in Braunschweig.

(Fortsetzung der S. 176 des 2ten Bandes vom Jahrbuch 1830
abgebrochenen Mittheilung.)

II. Mikroskope.

Der Gebrauch der Mikroskope, wenn auch vielleicht von minder glänzenden Resultaten begleitet als die Anwendung des Fernrohrs, ist doch von nicht geringer Wichtigkeit für die tiefere Einsicht in die Natur und in das Wesen der Dinge. Auch hat die Vervollkommnung beider stets gleichen Schritt gehalten und den Fleiß, wie den Scharfsinn, vorzüglicher Talente der kunstgeübtesten Nationen beschäftigt. Mit dem frühern Ruhme englischer Künstler haben die Bemühungen in Deutschland und Italien gewetteifert, ja sie in gewisser Hinsicht schon übertroffen; doch sind in jenem merkwürdigen Lande der mechanischen Hülfsmittel, der strebenden, erleuchteten Geister, wie der äußern Vergünstigungen, so viele, daß es stets förderlich und erfreuend seyn wird, mit dem für diesen Theil der Optik daselbst Geleisteten und Beabsichtigten sich von Zeit zu Zeit bekant zu machen.

Obgleich Stoff und Anordnung für die beiden genannten Werkzeuge im Allgemeinen dieselben sind,

so werden sie doch nach den besondern Zwecken eines jeden auch besonders bedingt. Während für die Teleskope, bei angemessener Kürze der Röhre, ein großes Gesichtsfeld, Helligkeit und Lichtstärke, dann auch, bei bedeutender Vergrößerung, Reinheit und Deutlichkeit der Bilder Haupterfordernisse sind, kommen bei Mikroskopen mehr letztere Eigenschaften in Betracht, und noch solche Vorrichtungen, welche dem Aug und der Hand bei dem Gebrauche Leichtigkeit und Bequemlichkeit gewähren. Da also hier nicht von großen, schwer darzustellenden und zu bearbeitenden Massen von Glas und Metall die Rede seyn kann, so ist die sorgfältigste Auswahl des Materials, die kunstgerechteste im Kleinen und Kleinsten sich bewegende und bewährende Ausführung die nächste Aufgabe.

Der einfachste, aber in manchen Fällen allein anwendbare mikroskopische Apparat ist eine einzelne Linse oder ein Kügelchen von Glas, ja schon ein Wassertropfen, und es ist bekannt, wie viel Großes ältere Naturforscher allein hiermit geleistet haben. Aber auch bei noch so trefflich gearbeiteten einfachen Linsen ist die Unvollkommenheit die von der sphärischen Gestalt herrührt, kaum zu heben. Der Gedanke liegt nahe, statt derselben solche anzuwenden, welche die Natur selbst, mit hoher, unerforschter Wahrheit gebildet, in den Krystall-Linsen der Thiere uns darbietet. Ihre sphäroïdische Form und die veränderliche Dichtigkeit ihrer concentrischen Schichten bewirkt das, was wir durch die künstlichsten Mittel nicht zu erreichen vermögen. Wie nun zu diesem Behufe die Linsen von Fischen zu benützen, vorzurichten und einzupassen

seyen, hat mit gewohnter Sachkenntniß Dr. *Brewster* nachgewiesen*). Von demselben rührt auch unter andern Vorschlägen, die chromatische Aberration zu entfernen, der durch die Erfahrung sich bestätigende her, zur Beleuchtung mikroskopisch zu untersuchender Gegenstände homogenes Licht anzuwenden. Um dieses zu erhalten, verbrennt er Weingeist, der mit Wasser verdünnt worden, in einer Lampe, entweder durch Hülfe eines mit gesättigter Kochsalzlösung getränkten Doctes (oder Schwamms) und eines darüber gehaltenen und erhitzten Drahtgeflechtes, oder dadurch, daß der in einer Platinschale enthaltene Spiritus durch eine gewöhnliche unter ihm brennende Lampe erhitzt und zum Brennen gebracht wird. Das hierbei entstandene Licht ist gleichförmig gelb und zeigt durch ein Prisma betrachtet nur geringe Spuren von Grün und Blau. Die Anwendung eines solchen Lichtes eignet sich zu verschiedenen optischen Untersuchungen z. B. zur Erhaltung gleichförmiger Messungen der Brechungs - Verhältnisse, der Brennweiten von Linsen, der Lichttrennung in den doppelt brechenden Krystallen und zu manchen andern Zwecken, die der Erfinder nachhaft macht, am meisten aber zu mikroskopischen Beobachtungen. „Die Wirkung,“ sagt er**), „welche

*) *Edinb. Journ. of Sciences* No. III. S. 98—100, und daraus in diesem Jahrbuche Bd. XV. H. 2. S. 202.

**) *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* Vol. IX. S. 437. (Vgl. dieses Jahrbuch Bd. XVIII. S. 446. 453.) Später giebt *Brewster* auch an (*Edinb. Journ. of Sc.* No. XX. S. 332), daß hierzu auch gefärbte Seide und Papier anwendbar wäre, und besonders die Blumenblätter der „*scarlet lychnis*“, die in einem gewissen Zustand ihres Wachsthum's ein reines, homogenes Roth reflectiren. Ueber eine Methode desselben eine Lampe mit compri-

die monochromatische Lampe hervorbrachte, übertraf weit meine Erwartungen. Die Bilder der kleinsten vegetabilischen Bautheile waren scharf und deutlich und das Sehen in jeder Hinsicht vollkommener, als es hätte seyn können, wenn alle Linsen des Mikroskops durch den geschicktesten Künstler vollkommen achromatisch wären gemacht worden. Nachdem so die Undeutlichkeit, die von der verschiedenen Brechbarkeit des Lichts entsteht, beseitigt worden, war ich in Stand gesetzt, die Oeffnung des Objectglases zu erweitern, bis die Bilder merklich von den Fehlern der sphärischen Abweichung afficirt wurden. Um diese so viel als möglich zu verringern, muß das Objectiv-Glas aus einem ringförmigen Theile der Linse bestehen, die ein *Minimum* der sphärischen Abweichung giebt*), und da ihre Oberflächen genau concentrirt sind, so muß ihre gemeinschaftliche Axe so gestellt werden, daß sie scharf mit der andern Linse zusammenfällt. Der Optiker indessen wird wahrscheinlich veranlaßt werden, seine Geschicklichkeit zu versuchen in der Verfertigung elliptischer und hyperbolischer Linsen, welche seit den Tagen von *Descartes* und *Huygens* nur in den optischen Theorieen existirt haben.“

mirtem Gas in eine monochromatische zu verwandeln s. dieses Jahrb. Bd. XXVI. 1829. II. 7. S. 369.

*) „*The object-glass should consist of an annular portion of the lens that gives a minimum spherical aberration*“; verstehe ich dieses recht, so müßte eine solche Linse nach solchen Halbmessern geschliffen seyn, daß die Abweichung wegen der Gestalt gegen die Peripherie kleiner als gegen das Centrum sey. Würde also dieses ausgeschnitten oder verdeckt, so müßte die ganze Lichtmenge von dem vollen, durch keine Blendung beengten, Rand in das Auge gelangen.

Wenn hier nicht von den eigentlichen achromatischen, dreifachen Objectiven die Rede ist, so ist zu bedenken, daß diese ihrer Natur nach zu starken Vergrößerungen kaum sich eignen. Ihr Vorzug besteht in der grossen Klarheit und Lichtstärke der Bilder, theils von der Aufhebung der Farben, theils von ihrer verhältnißmässig grossen Oeffnung. Diese nun müßte verändert werden, um eine starke Vergrößerung zu erlangen, wogegen aber die genannten Vorthelle wieder leiden. Will man um jene zu bewirken die Brennweiten der Oculare verkürzen, so würde Mangel an Helligkeit und Deutlichkeit die Folge seyn. Für ein achromatisches Objectiv dürfte die Brennweite von einem halben Zoll die Grenze seyn, die schwerlich zu überschreiten ist*).

*) Aus diesem Grund erlauben auch die grossen zusammengesetzten *Fraunhofer'schen* achromatischen Mikroskope, bei aller übrigen hohen Vortrefflichkeit, keine bedeutende Vergrößerung. Um diese zu erreichen, setzt *März*, der Nachfolger *Fraunhofer's* in dem optischen Institute zu München, an den neueren, mit grosser Zweckmäßigkeit construirten, Mikroskopen mehrere solcher Objective zusammen. (Vgl. die Abhandlung *Döllinger's*, abgedruckt in *Poggendorff's Ann.* Bd. XVII. St. 1. S. 60). An einem ältern Instrumente von *Ramsden*, das auf dem hiesigen physikalischen Kabinette befindlich, ist schon diese Einrichtung getroffen, indem sich alle Objectiv-Linsen zusammenschrauben lassen. Indefs möchte hierbei, in Beziehung auf Reinheit der Bilder, mancherlei zu bedenken seyn, da doch der Gang der Strahlen von einem Objective zum andern, ein anderer ist, als von dem Gegenstande selbst zum ersten Glas. — Ein wichtiger Punct bei achromatischen Objectiven ist auch die Art, wie die drei Linsen darin mit einander verbunden sind. Ich habe eben vor mir ein zusammengesetztes kleineres Mikroskop mit der Aufschrift: „*Uzschneider Reichenbach und Fraunhofer in Benedictbeurn.*“ Es enthält vier achromatische Objective, von welchen jedoch die Linsen in No. 1. 2. 3. mit

Wenn mikroskopische Untersuchungen zugleich mit solchen verbunden sind, wodurch die innere Structur der Körper in Beziehung zum Licht und zu verschiedenen Polarisations-Erscheinungen erforscht werden sollen, dann bedient sich *Brewster* einer planconvexen Linse, an deren ebener Seite eine dünne Platte von Agath (auch Turmalin und Dichroit ist dazu dienlich) mit Canada-Balsam angekittet ist*).

Eine wesentliche Verbesserung des Sonnenmikroskopes hat *Carpenter* angegeben**), indem er hierzu ein achromatisches Objectiv-Glas anwendet.

unzähligen durchscheinenden Tröpfchen besetzt sind, so daß durch sie alle Bilder trübe erscheinen. Wahrscheinlich rührt dieses von dem Mastix her, der die Glasflächen zusammenhält und beim Verdunsten des Weingeistes so sich abgesetzt hat. Man sollte aber zur Verkitung immer *Terpentin* nehmen, der, mit Wasser lange gekocht, überaus klar und bindend wird und bleibt. Ich besitze ein solches Objectiv, das von einem hiesigen Künstler vortrefflich gearbeitet und auf die angegebene Weise verbunden ganz hell und durchsichtig ist.

*) *Trans. of the Roy. Soc. of Edinb.* Vol. IX. S. 141. *Anm.* — Hier bezieht er sich noch auf ein anderes (in den *Philos. Trans.* 1819. S. 146) beschriebenes Verfahren, wodurch das eine Bild des Kalkspaths vollkommen ausgelöscht werden kann. Es besteht dieses in Folgendem. Man macht die beiden das Licht durchlassenden Flächen eines Krystalls *rauh* und kittet darüber, mittelst Cassia-Oel, Copaiv-Balsam, Alkohol, Eiweiß oder auch Wasser, dünne Glasplatten, so sind für denjenigen der beiden Strahlenbündel des Krystalls, der mit der verkittenden Flüssigkeit gleiches Brechungs-Vermögen hat, die Rauigkeiten der Oberfläche so viel wie verschwunden oder permeabel, aber nicht so für den andern, der deshalb nicht hervortreten kann. So ist z. B. für den Salpeter, an dessen zwei geneigten Prismenflächen sich der Versuch leicht anstellen läßt, der Refractions-Index des gewöhnlichen Strahls = 1,511, des ungewöhnlichen = 1,328.

**) *The Quarterly Journ. of Sc.* N. S. IV. 193.

Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. B. 3. H. 1. (N. R. B. 30. H. 1.)

Dafs aber auch bei Anwendung des gewöhnlichen Glases, und vermittelt sehr einfacher Vorrichtungen, eine wahrhafte Verbesserung der Mikroskope möglich sey, beweist die schöne Arbeit *Wollaston's*, die er kurz vor seinem Tode, schon auf dem Krankenlager, zu Stande gebracht, und mit der eleganten, praktischen Brauchbarkeit, die alle seine Leistungen ziert, ausgestattet hat*). Die Verbesserung die er vorschlägt, ist eine gedoppelte, wovon die eine sich bei jedem Mikroskop anbringen liesse; sie beruht auf der Beobachtung, dafs alles Licht, welches ausser dem in der Wirkungs-Sphäre des Objectivs befindlichen gesammelt und dem Auge zugeführt wird, das deutliche Sehen schwäche. Darum sucht er das hinzugelassene Licht in einen Brennpunct in der Ebene des zu beobachtenden Gegenstandes zu vereinigen. Es wird auf einem Planspiegel aufgefangen und sodann durch eine planconvexe Linse, deren flache Seite dem Objecte zugekehrt ist, concentrirt. Die andere Einrichtung betrifft die Vergrößerungslinse, die er aus zwei planconvexen in paralleler, genau centrirter Stellung zusammengesetzt hat (als das Umgekehrte des *Huyghen'schen* astronomischen Oculars, wobei die sphärische, wie die chromatische, Aberration am geringsten ist); beide können in einen solchen Abstand von einander gebracht werden, dafs sie die best mögliche Wirkung hervorbringen. Am vortheilhaftesten fand er das Verhältnifs ihrer Brennweiten von 3:1 und die Entfernung ihrer ebenen Seiten um 1,4 der kürzeren Brennweiten. Die ganze Einrichtung ist in Taf. I. Fig 1. vorgestellt, wo *P* der auf einer Platte oder dem Kästchen anzu-

*) *Philosophical Transact. for 1829, P. I. 9.*

schraubende Fuß, *S* der bewegliche Beleuchtungs-Spiegel, *A* die Oeffnung von etwa 0,3'', die so gestellt werden muß, daß ihr Bild genau in die Ebene des zu untersuchenden Gegenstandes komme und nicht mehr als 0,05'' im Durchmesser halte; *M* ist der Sammellinse von $\frac{1}{4}$ '' Focus; *LL'* die innen geschwärzte Röhre; *B* der Objectenhalter, der zwei gegen einander rechtwinkelige Seitenbewegungen hat in dem Getriebe *T*; *R* die beiden Linsen in ihrer Fassung, in der sie einander genähert oder von einander entfernt werden können. Die Wirkung wird von *Wollaston* als erstaunlich stark beschrieben.

Eine wesentliche Verbesserung mikroskopischer Linsen läßt sich aber ferner auch daher erwarten, daß man statt des Glases ein ganz anderes Material für sie wählt. Das gemeine Glas hat ein für seine Dichtigkeit geringes sowohl Brechungs- als Zerstreuungsvermögen. Durch Zusatz von Bleioxyd nehmen beide, wenn auch nicht in gleichem, doch immer in fortschreitendem Verhältniß zu, und die Vortheile, welche die stärkere Brechung dadurch gewährt, wird größtentheils durch die Undeutlichkeit, die aus den vermehrten Farbensäumen entspringt, wieder aufgehoben. Mehrere Mineralien hingegen sind vom Zusammentreffen beider Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade frei. Die meisten Edelsteine gehören in diese Klasse und ihre Verarbeitung zu optischen Zwecken verdient daher die höchste Aufmerksamkeit. Die vorzüglichsten sind nachstehende:

	Brechungs-Index		Zerstreuende Kraft	
Diamant	„	2,470	„	0,38
Sapphir	„	1,780	„	0,26
Rubin	„	1,779	„	0,26
Granat	„	1,815	„	0,38

Hierbei mögen zu einiger Vergleichung noch folgende stehen:

	Brechungs-Index	Zerstreuungs-Vermögen
Flussspath	„ 1,436 „	„ 0,22
Bernstein	„ 1,552 „	„ 0,41
Bergkrystall	„ 1,562 „	„ 0,26
Tafel-Glas	„ 1,525 „	„ 0,33

Von diesen letzteren möchte der Flussspath, obgleich seine Farbezerstreuung beinahe die geringste von allen mineralischen Substanzen ist, wegen seiner schwachen Brechung des Lichtes, nicht zu optischen Zwecken dienen. Bei dem Bernstein würde umgekehrt die starke Zerstreuung hinderlich seyn, wenn man auch ziemlich wasserhelle Stücke anwendete*). Der Bergkrystall, obgleich nicht sehr vom Glase verschieden, scheint dagegen, wenn auch nicht zu sehr kleinen Linsen, doch zu größeren Objectiven sehr zu empfehlen**). Die vier ersteren indessen sind zu mikroskopischen Linsen ganz besonders tauglich und geeignet und mit ihrer Verarbeitung haben sich in der neuesten Zeit mehrere englische Künstler beschäftigt.

Am eifrigsten und glücklichsten hierin ist *Prit-*

*) Ich erinnere mich in älteren Schriften (z. B. der Breslauer Sammlung) von gelungenen Versuchen, Brillen- und Brenngläser aus Bernstein zu verfertigen, gelesen zu haben. Bei der Verfertigung von kleineren Linsen daraus müßte man berücksichtigen, daß manche Stücke doppelte Strahlenbrechung besitzen. (Vgl. *Gilbert's Annalen* B. LXV. S. 22.)

**) Vgl. hierüber (in *Poggendorff's Ann.* B. XV. 2. S. 244) den Aufsatz von *Cauchoiix*, welcher angiebt, er verfertige Fernrohre mit Linsen von *Bergkrystall*, statt des *Kronglases*, und mit *Flintglas*-Linsen von *Guinand*, die bei $3\frac{1}{2}$ Zoll Oeffnung nur 25 Zoll Brennweite besäßen, während die frühern *Dollond'schen* von gleicher Oeffnung 42 Zoll Brennweite hätten.

chard gewesen, dessen Linsen von *Sapphir* und besonders von *Diamant* sich einen großen Ruhm erworben haben. Er brachte es dahin von beiden Mineralien Linsen bis zu $\frac{1}{100}$ engl. Zoll Brennweite auszuarbeiten, und über ihre hohe, alle anderen weit hinter sich lassende Wirkung ist nur eine Stimme*). Es ist auch einleuchtend, welch ein großer Vorschnitt in die Einsicht der feinsten organischen Gliederung gewonnen ist, wenn es gelingt, einfache Linsen darzustellen, welche an Vergrößerung, Helligkeit, Deutlichkeit und Gesichtsfeld mit den besten zusammengesetzten Mikroskopen wetteifern; denn während wir mit jenen die Gegenstände unmittelbar betrachten, können wir bei diesen nur das von dem Objectiv erzeugte (Luft-) Bild derselben mit dem Augenglas ansehen. Was jedoch einer größern Verbreitung und Anwendung dieser Linsen immer im Wege stehen wird, ist ihr erstaunlich hoher Preis, der für Sapphir-Linsen von 2 bis 6 Guineen, für Diamantlinsen von 10 bis 20 Guineen steigt. Dieser rührt theils von der Kostbarkeit des Materials her und von den mannigfaltigen verborgenen Fehl-

*) Vgl. hierüber dieses Jahrb. B. XXII. 3. S. 376 und Brewster in *Edinb. Journ. of Sc.* No. XX. 331. Dieser macht hier auch den Vorschlag, Linsen von Realgar (mit dem Brechungs-Verhältniß 2,549), Zinkblende (Br. V. 2,260) und Antimon-Glas (Br. Verh. 2,216 für rothe Strahlen) zu versuchen und dabei homogenes Licht anzuwenden. Ich habe den Versuch angestellt und durch Schmelzung in Glasformen recht durchsichtige Linsen von Realgar erhalten, aber ihre tief gelbrothe Farbe, verbunden mit ihrer enormen Farbenzerstreuung (= 2,67), vereitelte alle Bemühung sie als mikroskopische Linsen zu gebrauchen. Dazu kommt noch, daß sie beim Poliren einen besondern Metallschimmer annehmen, der ihre Durchsichtigkeit vermindert.

lern desselben, die oft erst nach vollendeter Arbeit zum Vorschein kommen und sie nutzlos machen *), theils von der Schwierigkeit der Zubereitung selbst. Ueber diese spricht sich der vorgenannte Künstler in folgender, lehrreicher Weise aus**). „Ehe man einem Diamanten in die sphärische Form bringt, ist es durchaus nöthig, daß er mit zwei parallelen Seiten flach geschliffen werde, wenn er nicht von Natur schon eine Platte bildet, so daß man durch ihn hindurch sehen und wie ein Stück Flintglas ihn prüfen kann. Ohne diese Vorsicht würde das Schleifen sehr gefährlich seyn, denn manche Diamante geben eine doppelte, ja sogar eine Art von dreifacher Refraction und bilden zwei oder drei Bilder von einem Object. Diese Eigenschaft macht sie zum Behufe der Linsen ganz unbrauchbar. Kaum ist zu bemerken, daß sie müssen vom feinsten Wasser ausgesucht und, durch die stärksten Lupen untersucht, frei von allen Blasen, Wolken und Federn erkannt werden. Jene Eigenthümlichkeit der besondern Refraction möchte von verschiedenen Graden der Dichtigkeit oder Härte in demselben Steine

*) Diese Fehler liegen zum Theil in der Natur aller krystallisirter Körper, indem sie fast immer aus verschiedenen Individuen zusammengesetzt sind, wodurch in der scheinbar gleichförmigen Masse Streifen, Knoten, ab- und einspringende Blätter-Richtungen und verschiedene Zustände der Dichtigkeit entstehen; zum Theil in den Verhältnissen der ein- und zweiaxigen Krystalle zum Lichte, wonach bei gewissen Richtungen doppelte Bilder erscheinen, zu deren möglicher Vermeidung die Axe der Linse mit der optischen Krystallaxe zusammen fallen müßte. Selbst der tessularische Diamant zeigt bisweilen diese Structur. (Vgl. Brewster in *Edinb. Phil. Journ.* III. S. 100 und *Edinb. Transact.* VII. 157.)

***) *Edinb. Journ. of Sc. N. S. I.* 150—153.

herrühren. Die Diamantschneider sind gewohnt männliche und weibliche Steine zu unterscheiden; öfters ist ein *Er* und eine *Sie* (d. h. ein harter und ein weicher Stein) in derselben Gemme vereinigt. Wenn ein Diamant, welcher verschiedene Refractionen zeigt, in eine sphärische Figur geschliffen und theilweise polirt worden, so zeigt er unter dem Mikroskop ein besonderes Ansehen von kleinen schillernden Krystallblättchen, die zuweilen nach einer Richtung, zuweilen strahlenförmig liegen und die vollständige Politur verhindern. Auch andere Edelsteine sind, ihres krystallinischen Gefüges wegen, ähnlichen Mängeln für optische Absichten unterworfen.“

„Hat man nun die Güte eines Steins erprobt, so muß er zum Schleifen vorbereitet werden. In vielen Fällen wird es rathsam seyn, die Diamantlinsen planconvex zu machen, sowohl weil diese Figur eine sehr geringe Aberration giebt, als auch weil sie der Mühe überhebt, zwei Seiten zu schleifen. Die flache Seite muß so eben wie möglich polirt werden, ohne Ritze und Risse; zu diesem Zwecke muß der Diamant so gesetzt werden, daß man die Freiheit behält, ihn herumzudrehen, damit er die gehörige Richtung in Bezug auf seine Blätter-Durchgänge erhalte. Ist die flache Seite vollendet, so muß die andere Seite gegen einen anderen Diamanten gearbeitet und durch Abschaben der Oberfläche in eine kugelartige Form gebracht werden. Sodann hat man eine Hohlachale von Gusseisen nach der verlangten Krümmung auf der Drehbank zu formen, die eine kurze Docke hat, von etwa $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser, und eine Geschwindigkeit von 60 Umdrehungen in der Secunde. Der Diamant muß nun

durch einen sehr harten Kitt aus gleichen Theilen des besten Schell-Lacks und Bimsstein-Pulvers, die sorgfältig zusammen geschmolzen, ohne anzubrennen, an einen kurzen Griff befestigt und gegen die sich herum-drehende Hohlchale mit den Fingern gehalten werden. Diese Schale muß mit Diamant-Pulver ausgepflastert seyn, das mit einem gehärteten convexen Stahl-Bunzen hineingehämmert worden. Ist die Linse gleichförmig übergeschliffen, so hat man höchst feinen gesiebten Diamant-Staub, der sorgfältig in Oel gewaschen, an eine andere Hohlchale von Gufseisen zu bringen. Das feinste gewaschene Pulver muß allmählig nachgesetzt werden, bis die Linse vollkommen polirt ist. Während des Schleifens ist der Stein von Zeit zu Zeit mit einem Vergrößerungsglase zu untersuchen, ob er eine wahrhaft sphärische Form habe; denn zuweilen begegnet es, daß die Ecken sich schneller abschleifen als das Centrum, und daraus entsteht eine conoïdische Form, welche die Linse für den optischen Zweck unbrauchbar macht. Die sphärische Abweichung einer Diamantlinse ist, verglichen mit der einen Gläslinse, ganz erstaunlich gering. Diese Verringerung rührt von dem enormen Brechungs-Vermögen des Edelsteins her, weshalb auch bei sehr flachen Krümmungen doch die Vergrößerung so beträchtlich ist. Die Längen-Abweichung einer plan-convexen Diamantlinse ist nur 0,955; während die einer Gläslinse 1,166 ist; beide Zahlen sind in Beziehung auf ihre Dicke genommen, und ihre erhabenen Oberflächen den parallelen Strahlen zugekehrt. Aber die Undeutlichkeit der Linsen entsteht hauptsächlich daher, daß jeder mathematische Punct von der Oberfläche des Ob-

jects in einen kleinen Kreis ausgebreitet wird; diese Kreise, die sich unter einander vermischen, verursachen ein verworrenes Sehen des Objects. Nun muß dieser Irrthum in dem Verhältnisse des Flächenraumes dieser kleinen Kreise stehen, und da diese sich wie die Quadrate der Durchmesser verhalten, so wird die Seiten-Abweichung einer Diamantlinse 0,912 seyn, während die einer Glaslinse von gleicher Krümmung 2,775 ist. Aber die vergrößernde Kraft der Diamantlinse verhält sich zu der des Glases wie 8 zu 3; oder in andern Worten; die oberflächliche Vergrößerung eines Objects mit der erwähnten vollkommenen Diamantlinse ist 225000 mal, während die einer Glaslinse nur 3136 mal ist, wenn man 6 Zoll als die Entfernung des deutlichen Sehens annimmt. So wird uns der Diamant in den Stand setzen, eine größere Kraft zu erlangen, als nur irgend durch Glaslinsen möglich ist; denn die Brennweite der kleinsten Glaslinse, die ich vermögend war zu schleifen und zu poliren, ist ungefähr $\frac{1}{80}$ Zoll, während die eines Diamants, der in denselben Schalen gearbeitet worden, nur $\frac{1}{200}$ Zoll seyn würde.“

„Wenn wir die Abweichung zweier Linsen von gleicher Kraft zu vergleichen wünschen, so muß die Krümmung des Glases vergrößert werden; und da die Seiten-Abweichungen (bei gleicher Oeffnung und Stellung) im umgekehrten Verhältnisse des Quadrats der Halbmesser wachsen, so wird die Abweichung der Diamantlinse nur $\frac{1}{40}$ von der des Glases seyn, bei gleicher Dicke; da aber die Krümmung des Diamants geringer ist, so kann seine Dicke sehr vermindert werden. Da die chromatische Dispersion des Diamants fast so gering, wie die des Wassers ist, so kann ihr

74 Marx über die neuesten Verbesserungen der Mikroskope.

Einfluss bei kleinen Linsen von dem Auge kaum bemerkt werden; sogar bei Untersuchung der merkwürdigen Klasse mikroskopischer Objecte, welche, um nur sichtbar gemacht zu werden, enorme Winkel der Oeffnungen verlangen.“

Uebrigens ist die Bearbeitung des Diamants so mühsam und umständlich; der Erfolg so unsicher und im ungünstigen Falle der Verlust so bedeutend, dass, aller der aufgezählten Vorzüge ungeachtet, doch *Pritchard* selbst vorzieht Linsen aus *Sapphir* zu verfertigen. Die bläuliche, oft in das Violette spielende, Farbe dieses Steines ist hierbei eher günstig als nachtheilig, da nach *Wollaston's* Versuchen das violette Farblight zur Beleuchtung mikroskopischer Gegenstände sich am vortheilhaftesten erweist*). Der Künstler hat in Verbindung mit Dr. *Goring* die Anwendung der neuen Linsen durch Untersuchung neuer Objecte besonders merkwürdiger Insecten-Larven bewährt und mit meisterhaft gezeichneten und colorirten Abbildungen derselben belegt**).

(Beschluss im folgenden Hefte.)

*) Wenigstens heisst es so a. a. O.: „durch die schöne und wirksame von ihm angewandte Methode der Beleuchtung, indem er vermöge einer convexen Linse das weisse Licht sonderte (*separating by means of a convex lens the white light*) und den Focus so adjustirte, dass das Object nur durch die violetten Strahlen erhellet ward, gelangte er dazu, nach Lust die zartesten Theile der Gegenstände zu beobachten (*he was enabled to command at pleasure the vision of the most delicate markings of different test objects*).“ Ich gestehe dass ich mir von dieser Methode keine rechte Vorstellung machen kann, und auch anderwärts nichts darüber gefunden habe.

**) *The natural History of several new, popular and diverting Living Objects for the Microscope etc.* von Dr. *Goring* und *A. Pritchard*. London 1829. I. Einen Auszug davon s. in *Edinb. Journ. of Sc.* XX. 360.

Zur Meteorologie.

1. Ueber den Gang des Haarhygrometers,

von
*Melloni**).

Obgleich sich *Sauvure* sehr viele Mühe gab, den Gang des von ihm vorgeschlagenen Hygrometers so zu bestimmen, daß man im Stande wäre, aus den jedesmaligen Angaben des Instrumentes den Dampfgehalt der Atmosphäre herzuleiten, so waren doch die von ihm gefundenen Resultate so wenig genau, daß man sich derselben nicht ohne großen Fehler bedienen konnte. Erst nachdem die Lehre von den Dämpfen näher untersucht war, suchte *Gay-Lussac* diesem Uebelstand abzuheffen. Er nahm Salzlösungen, bestimmte deren Spannung, so wie die des destillirten Wassers, bei derselben Temperatur; hierauf beobachtete er die Angaben des Hygrometers in einem Raume, welcher mit den aus diesen Lösungen entwickelten Dämpfen angefüllt war. Das Hygrometer kam in diesen nie auf den Punct der Sättigung; der Grad, bei welchem es stehen blieb, hing von der Spannung der jedesmal entwickelten Dämpfe ab. Durch Vergleichung von dieser mit der des reinen Wasserdampfes erhielt *Gay-Lussac* die Menge von Dämpfen, welche in einem gegebenen Raum enthalten waren, die des

*) Aus den *Annales de Chimie et de Physique* XLIII. 39 ff. ausgezogen von L. F. Kämtz.

reinen Wassers als Einheit angenommen; und indem er den Versuch bei 10° C. mit verschiedenen Salzlösungen anstellte, erhielt er zehn Angaben des Hygrometers in verschiedenen Theilen der Scale, welche bestimmten Dampfmengen entsprachen, aus denen bekanntlich Biot eine allgemeine Tafel herleitete.

Der Verfasser des vorliegenden Aufsatzes hat ein anderes Verfahren angewandt. Wird nämlich ein Raum mit reinen Wasserdämpfen gesättigt, so bleibt ein in denselben gebrachtes Haarhygrometer bei 100° stehen; wird dieser Raum verdoppelt, so enthält er nur die Hälfte der zur Sättigung erforderlichen Dampfmenge und das Hygrometer bewegt sich gegen den Punct der Trockenheit. Ist die Temperatur dieselbe geblieben und das Hygrometer blieb bei etwa 65° stehen, so dürfen wir annehmen, daß dieser Hygrometergrad anzeige, daß die Luft die Hälfte der zu ihrer Sättigung erforderlichen Dampfmenge enthalte. Wenn nun das Volumen der ursprünglich gegebenen Dampfmenge beliebig geändert und jedesmal der entsprechende Stand des Hygrometers aufgezeichnet wird, so läßt sich eine Tafel construiren, welche die ganze Scale des Instrumentes umfaßt.

Um diesen Zweck zu erreichen construirt der Verfasser ein Barometer, welches aber einen großen Recipienten enthält, der möglichst luftleer gemacht wird. Das Hygrometer befindet sich in einem andern Recipienten, in welchen zuerst einige Wassertropfen gebracht werden, um den Raum mit Dämpfen zu sättigen. Sodann wird dieser Recipient auf eine Luftpumpe gesetzt und die Luft verdünnt; hierbei entweicht ein Theil der Dämpfe, welcher aber sogleich

von dem tropfbaren Wasser wieder ersetzt wird. Ist die Luft möglichst verdünnt und es bleibt dann noch einiges Wasser übrig, so wird so lange gepumpt, bis das Wasser ganz verdunstet und der Raum dagegen mit Dämpfen gesättigt ist. Ist dieser Punct erreicht, so wird das Hygrometer nebst seinem Recipienten auf den oberen Theil des Barometers geschraubt; die Dämpfe verbreiten sich in einem größeren Raume, und ihre Spannung läßt sich aus den Angaben dieses großen und denen eines gewöhnlichen Barometers herleiten. Wird das große Barometer in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre geschoben, oder in dieser erhöht, so läßt sich das Volumen der Dämpfe nach Willkür ändern, und der Raum, in welchem sich das Hygrometer befindet, nach Belieben dem Puncte der größten Trockenheit oder Sättigung nähern.

Bei seiner Einrichtung des Apparates konnte der Verfasser aber nur von 100° bis 54° des Hygrometers gehen; um auch Versuche für größere Grade der Trockenheit anzustellen, könnte man zwar Röhren von größerer Dicke nehmen, jedoch wendete er ein anderes Verfahren an. War nämlich das Hygrometer bis 54° gekommen, so wurde der Hahn des Recipienten, in dem es sich befand, geschlossen und von dem Barometer abgeschraubt, ein anderer, geglühten Chlorkalk enthaltender, Recipient oben an dem Barometer befestigt und dieses dadurch getrocknet. War dieses geschehen, so wurde das Hygrometer wieder an den oberen Theile befestigt und der die Dämpfe enthaltende Raum durch Hebung der Barometeröhre vergrößert. War hier wieder das Hygrometer bis zu dem äußersten Puncte gekommen, so wurde die Austrocknung des Barome-

ters wiederholt. Durch diese Operationen brachte der Verfasser das Hygrometer bis 9° .

Um Resultate zu erhalten, welche möglichst genau wären, stellte der Verfasser die Versuche mit derselben Dampfmenge zweimal an. Er vergrößerte nämlich das Volumen des Dampfes so viel als möglich, und sodann senkte er das Barometer wieder in die Tiefe, um den Raum, in welchem sich der Dampf befand, wieder zu verkleinern. In beiden Fällen stimmten die Angaben des Hygrometers bis auf Kleinigkeiten überein. Da ferner die besten Hygrometer in ihren Angaben oft Abweichungen von 1° bis 2° zeigen, so änderte der Verfasser nach jeder Reihe von Versuchen sein Haar nach jedem Versuche noch zweimal, dergestalt daß er drei Beobachtungsreihen erhielt, welche mit drei verschiedenen Haaren angestellt waren.

Folgende Tafel enthält die Mittel dieser drei Beobachtungsreihen. Der Verfasser giebt die Temperatur nicht an, es scheint indessen, als ob diese höher gewesen sey, als die von *Gay-Lussac* gewählte von 10°C. ; vielleicht ist es die von 25°C. , welche der Verfasser im Anfange seiner Abhandlung als Beispiel anführt.

Grade des Hygrometers	Spannung des Dampfes	Grade des Hygrometers	Spannung des Dampfes
100	100,00	45	29,84
95	90,76	40	25,99
90	83,11	35	23,76
85	76,50	30	18,97
80	68,86	25	16,37
75	62,00	20	11,74
70	55,58	15	8,33
65	49,63	10	5,02
60	44,00	5	2,56 ^{*)}
55	39,10	0	0,00
50	34,62		

Zusatz von L. F. Kämtz.

Bei einer Temperatur von 26,°5 C. (80° F.) hat auch *Prinsep* den Gang des Hygrometers ganz auf dieselbe Art untersucht als dieses *Gay-Lussac* gethan hatte. Die von ihm gefundenen Gröſsen werden in der *Zeitschrift für Physik und Mathematik* (Bd. II. S. 29) mitgetheilt. Damit man mit Leichtigkeit übersehen könne, wie weit wir jetzt die Sprache des Haarhygrometers kennen, so füge ich in folgender Tafel die Resultate aus den Versuchen von *Gay-Lussac* und *Prinsep* hinzu; erstere nach den Berechnungen von *Biot*, die letzteren nach denen des Verfassers:

^{*)} Diese Gröſſe ist aus den bei 9° und 10° angestellten Versuchen hergeleitet.

Grade des Hygrometers	Spannung des Dampfes	
	Gay-Lussac	Prinsep
100	100,00	100,0
95	89,06	88,7
90	79,09	78,2
85	69,59	68,3
80	61,22	59,2
75	53,76	50,6
70	47,19	43,6
65	41,42	37,2
60	36,28	31,5
55	31,76	26,3
50	27,79	21,8
45	24,13	17,7
40	20,78	14,3
35	17,68	11,4
30	14,78	9,1
25	12,05	7,1
20	9,45	4,9
15	6,96	3,0
10	4,57	1,6
5	2,25	0,6
0	0,00	0

In demjenigen Theile der Scale, in welchem sich der Zeiger des Hygrometers in unseren Klimaten bewegt, stimmen die Gröfsen dieser beiden Tafeln ziemlich gut überein, so dafs man vielleicht hier den Einfluß der Temperatur auf die Angaben des Instrumentes ganz übersehen kann; die Abweichungen bei grofser Trockenheit sind für Beobachtungen in der Atmosphäre höchst gleichgültig, da sich das Hygrometer selten über 40° hinaus bewegt. Bei weitem bedeutender sind aber die Abweichungen, welche uns die Tafel von *Melloni* zeigt, indem diese zuweilen mehr als in $\frac{1}{10}$ der ganzen Dampfmenge betragen, und es ist daher aus diesem Grunde wünschenswerth, dafs der Verfasser die Fortsetzung seiner Versuche bei verschiedenen Temperaturen bald mittheile.

2. Meteorologische Beobachtungen
nach dem Aufrufe der Königl. Societät in Edinburgh,
angestellt den 17. Jul. 1830 von Stunde zu Stunde an
der Sternwarte zu Cracau,

vom

Dr. Max Weisse,
 Director der dasigen Sternwarte.

17. Jul.	Barometerstand in Pariser Maass auf 0° R. reducirt.	Außeres Thermometer nach R.	Kör- ner- sches Hygrometer	Wind	Beschaffenheit der Atmosphäre	Bemerkungen.
Mitternacht						
0	27" 6 ¹¹ / ₁₆ ,538	+ 12°,0	+ 8°,5	0 schwach	Ganz heiter	
1	6,442	11,4	1,7			
2	6,402	11,0	3,0	-	-	
3	6,346	10,6	2,8	-	-	
4	6,290	10,4	2,8	-	Heiter	In W. und NW. fangen schon die Wolken sich zu bilden an.
5	6,230	10,7	0,2	-	-	
6	6,196	12,0	2,0	-	-	
7	6,060	13,8	6,0	-	-	
8	6,103	15,7	7,0	-	-	Am NW. Hori- zont kl. Wolken
9	6,040	17,4	5,0	-	-	
10	6,017	18,9	5,3	-	-	
11	5,924	20,2	3,0	-	-	
12	5,830	21,2	6,4	-	-	
13	5,784	22,2	8,2	-	-	
14	5,707	22,7	9,0	-	-	
15	5,714	23,8	8,0	-	-	Am Horizont überall außer dem O. kl. Wolk.
16	5,647	25,6	7,2	WNW schwach	-	
17	5,809	25,6	7,0	NW stark	Heiter mit Wolken	Ziemlich viele Wolken vor- züglich in W.
18	5,956	24,8	10,0	-	-	
19	6,408	20,2	8,0	-	Trüb	
20	6,306	17,5	6,5	-	-	
21	7,098	15,2	5,5	-	-	
22	7,412	14,2	6,2	-	-	Regen.
23	7,947	13,4	6,5	-	-	
24	8,116	+ 13,2	4,0	NW mittel- mässig	-	
Durchschnitt	27" 6 ¹¹ / ₁₆ ,353	+ 16°,944	-	0		

Da das Hygrometer neben dem äußeren Thermometer hing, so muß der Unterschied der Temperatur der freien Luft und der des Hygrometers, nachdem das Goldplättchen angelaufen ist, mit dem äußeren Thermometer genommen werden, denn in der Rubrik „Körner'sches Hygrometer“ steht das, was das Hygrometer unmittelbar zeigte.

Zur organischen Chemie.

1. Ueber das Sandarach - Harz,

von

Otto Unverdorben.

Sandarach wurde in absolutem Alkohol gelöst, was leicht vor sich ging, hierauf mit kalihaltigem absoluten Alkohol im Ueberschusse vermischt, wodurch ein Theer niedergeschlagen wurde, welches ich mit *A* bezeichnen will. Das alkoholische Harz-Kali wurde einen Tag ruhig stehen gelassen, in welcher Zeit sich noch etwas von dem Theere *A* absetzte. Die noch gelöste Substanz bestand aus einem Harze, welches durch wässerige Säuren abgeschieden wurde. Dieses Harz wurde mit 60° Alkohol mehrere Male siedend ausgezogen, wodurch es in zwei verschiedene Harze zerlegt ward; das eine blieb rein zurück, das andere erschien mit dem erstern verunreinigt, und setzte beim Erkalten des Alkohols und durch 12stündiges Stehen noch ein Harzalkoholat ab, welches aus beiden Harzen zusammengesetzt war.

No. 1.) Der Alkohol hatte nun ein Harz *a* gelöst, das der Pininsäure in den äußeren Eigenschaften gleich war. Es löste sich im Aether, Alkohol und Terpenöl; Steinöl löste es nur zur Hälfte, aber sowohl das Lösliche als das Unlösliche verhielten sich im Uebrigen gleich. Es roch in der Schmelzhitze etwas scharf,

nach schmelzendem Sandarach. Es löset sich leicht in wässerigem Ammoniak und wird durch Aufsieden größtentheils wieder niedergeschlagen als unverändertes Harz. Es gehört also zur Gattung β^*).

Kalilauge löset es leicht auf; durch überschüssiges Kali fällt es als Harzkali nieder von theeriger Beschaffenheit. So auch wird das Harzkali aus der wässrigen Lösung durch Salpeter, Kochsalz, vielem essigsauren Natrum und anderen Salzen gefällt; reines Wasser löset es sogleich wieder auf. Dieses Harzkali ist getrocknet braun, brüchig, löset sich im Alkohol, nicht im Aether. Salmiak fällt das Harzkali, indem es das reine Harz abscheidet und salzsaures Kali und Ammoniak bildet**).

Dieses Harz löset sich im kohlensauren Natrum durch anhaltendes Köchen, verbindet sich mit Erd- und Metalloxyden zu im Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Pulvern. Das alkoholische essigsaure Kupfer wird durch dieses Harz zersetzt, indem sich Harz-Kupferoxyd niederschlägt. Doch stehet dieses Harz der Pininsäure nach, indem es die ätherische Lösung

*) Vgl. die Anmerkung zu S. 461 des vorigen Bandes.

**) Die Abscheidung des Harzes durch Salmiak aus dem Harzkali ist etwas sehr sonderbares, da man doch bestimmt glauben sollte, das freie Ammoniak müßte sich mit dem Harze verbinden. Da nun noch keine Verbindung des Ammoniaks mit Salmiak (oder Chlorammonium) bekannt ist, wodurch sich diese Abscheidung des Harzes leicht erklären ließe, indem sich dann eine Verbindung von Ammoniak mit Chlorammonium bilden dürfte, so kann ich hierüber keine wahrscheinliche Muthmaßung wagen. Wenn es wirklich eine Verbindung des Salmiaks mit dem Ammoniak gäbe, so könnte sie nur sehr schwach seyn, da aus der obigen vom Harz abfiltrirten Flüssigkeit das Ammoniak leicht durch Sieden entweicht.

des pininsäuren Kupferoxydes nicht fällt. Es röthet; im Alkohol gelöst, die Lackmustinctur.

No. 2.) Der Alkohol von 60° hatte (vgl. oben S. 82) ein theeriges Harz *b* ungelöst gelassen, welches ein Alkoholat war, und durch Sieden mit Wasser leicht in reines Harz verwandelt wurde. Dieses Harz war im absoluten Alkohol und im Aether leicht löslich, im Terpentinöl und im Steinöle löste es sich nicht, recht leicht hingegen im Kümmelöle, welches letztere sich gewöhnlich wie absoluter Alkohol gegen die Harze verhält.

Dieses Harz ist sehr leicht löslich im wässerigen Ammoniak, und wird durch Aufsieden der Flüssigkeit nicht niedergeschlagen; erst wenn man die Flüssigkeit ganz eindickt, wird das Harz abgeschieden. Kali löset das Harz leicht auf und wird durch überschüssiges Kali als ein Harzkali gefällt, das in der Siedehitze ölarzig, und in der Kälte starr, aber von so geringem Zusammenhalt ist, daß man es zwischen den Fingern mit ganz gelindem Drucke zu Pulver zerreiben kann. Alkohol löset dieses Harzkali leicht, Aether jedoch nicht. Wasser löset das getrocknete Harzkali nicht sogleich, sondern erst nach längerem Digeriren, aber schnell beim Kochen damit. Es wird durch dieselben Salze gefällt, und dieselben Producte werden dabei erzeugt, wie das Harz von No. 1.; auch gegen Erd- und Metallsalze verhält es sich wie dieses Harz. Die Verbindungen mit den Erd- und Metalloxyden sind nämlich pulverig, nicht harzig, und im Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Es treibt die Salzsäure äußerst schwer und nur in geringer Menge aus salzsaurem Kalke, wenn das Harz mit demselben geschmolzen wird

obgleich es sich viel fester mit dem Ammoniak verbindet, als die Pininsäure. Es röthet, im Alkohol gelöst, die Lackmustinctur, fällt aber das ätherische pininsaure Kupferoxyd nicht, da dieses Harzkupferoxyd sich in einer auch ziemlich verdünnten freien Harzlösung auflöst, wovon weiter unten die Rede. Es wird im siedenden Wasser nicht weich, und bäckt, wenn es aus der Kalilösung durch Säuren gallertartig niedergeschlagen worden, nicht zu einem Harze zusammen, sondern schrumpft nur zu einer lockeren Masse ein; aus diesem Grunde hält es auch wahrscheinlich das Ammoniak fester als die Pininsäure, da, wenn durch Sieden des wässerigen Ammoniak - Harzes eine geringe Menge Harz abgeschieden worden, diese, als eine poröse Masse, dem Ammoniak mehr Berührungspuncte darbietet als die Pininsäure, die sich sogleich zu einer dichten Masse vereinigt, wenn eine Quantität Ammoniak entwichen ist, also auch nicht mit der Energie auf das rückständige Harz - Ammoniak wirken kann, mithin sich schneller zersetzt.

Dieses Harz des Sandaracha stehet der Pininsäure nach in der Verwandtschaft zu den Basen. Es gehört also zur Gattung β , obgleich es sich in oben erwähnter Weise fest mit dem Ammoniak verbindet. Das wässrige Harzkali wird durch überschüssiges salzsaures Goldoxyd gelblich gefällt, und zwar gallertartig; durch Sieden wird der Niederschlag wenig verändert. Wenn hingegen salzsaures Goldoxyd mit überschüssigem Harzkali gekocht wird, so bildet sich ein violetter Niederschlag, der ein Harzgoldoxyd ist. In dieser Verbindung befindet sich das Gold wahrscheinlich auf derselben Stufe der Oxydation, wie im Goldpurpur; ich

werde es daher hier mit Goldsuboxyd bezeichnen, obgleich ich es nicht für sich habe darstellen können. Mit Kali und Ammoniak liefert dieses Harzgoldsuboxyd violette, im Wasser lösliche, Doppelverbindungen, aus denen Säuren das Harzgoldsuboxyd wieder ausfällen, mit den Erd- und Metallsalzen violette Niederschläge. Im Alkohol ist das Harzkaligoldsuboxyd nicht löslich, sondern letzteres wird durch denselben zersetzt, indem sich metallisches Gold niederschlägt und Harz sich im Alkohol löset. Das Harzkupferoxyd beider Harze ist im Aether unlöslich, indess löset sich ein kleiner Theil darin auf, wenn der Aether auch nur geringe Mengen von freiem Harz enthält; wenn der Aether aber 10 oder noch mehr Procente freies Harz enthält, so löst sich das Harzkupferoxyd nach einigen Stunden völlig auf, und wird durch geringes Verdünnen nicht niedergeschlagen. Viel Alkohol fällt nach einiger Zeit reines Harzkupferoxyd, welches dem zuerst angewandten gleich ist, es ist also keine saure Verbindung des Harzes mit dem Kupferoxyd durch den harzhaltigen Aether gebildet worden.

No. 3.). Das Theer, welches ich oben mit A bezeichnete, war beinahe ganz ein Harzkali des Harzes c; es wurde wiederholt mit absolutem und 84 grädigem Alkohol ausgekocht, welcher erstere eine sehr geringe Menge von einem im absoluten Alkohol unlöslichen Harzkali auflöste, zugleich aber auch viel vom Harzkali des Harzes b. Der 84 grädige Alkohol verhielt sich ebenso, nur setzte er beim Erkalten eine nicht unbedeutende Menge Harzkali des Harzes c ab, und behielt solches auch noch mit dem Harzkali des Harzes b gelöst; verringerte also die Menge des rückständig

bleibendem Harzkalis von a. Dieses Harzkali wurde in Alkohol von 60° gelöst und das Harz durch Salzsäure siedend gefällt. In diesem Zustand ist es weiß, pulverig und bildet kein harziges Alkoholat. Für sich erhitzt, schmilzt es erst bei höherer Temperatur als andere Harze, ohne Zersetzung oder Veränderung zu erleiden, nur wird es bräunlich. Alkohol von 84° , absoluter Alkohol und Aether lösen es auf, wenn es einige Zeit damit digerirt wird, und zwar in jedem Verhältnisse. Terpentinöl, Steinöl, Kümmelöl lösen es nicht auf, auch Alkohol von 60° nicht. Das obige weiße Pulver des Harzes, wie es sich aus dem Harzkali durch Säuren abscheidet, ist ein Hydrat dieses Harzes. Mit dem Ammoniak verbindet sich das Hydrat des Harzes zu einem im Wasser unlöslichen, weißen Pulver, das an der Luft langsam sein Ammoniak verliert, indem es wahrscheinlich die Kohlensäure austreibt. Es löst sich das Ammoniakharz im siedenden absoluten Alkohol, aus dem es beim Erkalten flockig, und fast vollständig niederfällt; es wird durch Aufsieden der alkoholischen Lösung fast nicht verändert, nur eine Spar von Harz wird frei. Kalilauge löst das feuchte Harzhydrat leicht auf; überschüssige Lauge scheidet jedoch das Harzkali gallertartig wieder aus, welches auch durch concentrirte Lauge und durch Sieden nicht zu einem theerartigen Harzkalihydrate zusammenbäckt, sondern schleimartig bleibt. Dieses Harzkali wird vom reinen Wasser leicht gelöst. Wenn das neutrale Harzkali gelinde abgedampft wird, so erhält man ein Harzkalihydrat von schwach gelblicher Farbe; äußerlich gleicht es einem Harz, ist aber von sehr geringer Festigkeit und löset sich leicht im Wasser. Wird dieses

Harzkalihydrat bis zu 230° R. erhitzt, so verliert es sein Wasser, und geht ohne äußerliche Veränderung in das wasserfreie Harzkali über. Absoluter Alkohol löst nur eine Spur des wasserfreien Harzkalis auf, etwas mehr 84 grädiger Alkohol; wenn der absolute Alkohol hingegen viel von einem Harze z. B. von den Sandarachharzen *a* und *b* enthält, so löset sich das Harzkali, nach der Menge der im Alkohol gelösten Harze, leicht auf, wird jedoch durch Verdünnung theilweise, beinahe vollständig aber durch Kali gefällt. Es verbindet sich das Harzkali mit dem Alkohol zu einem theerigen Körper, wenn es lange mit absolutem Alkohol gekocht wird, und dieses Alkoholat ist dem oben mit *A* bezeichneten Körper gleich. Es verliert durch 8tägiges Aussetzen an die Luft seinen Alkoholgehalt, wird bräunlich, rissig, einem Harz im Aeußern gleich und weniger leicht zerbrechbar als Pinnensäure. In diesem Zustand ist es wasserfreies Harzkali, welches in kaltem Wasser äußerst langsam zu einem, schuppenartig sich vom Harzkali ablösenden, Harzkalihydrat verändert wird, das sich durchaus nicht im kalten Wasser löset, wenn man es auch Wochen lang darin liegen läßt. Dieses Harzkalihydrat ähnelt dem sauren stearinsauren Kali, doch ist es nicht so glänzend. Kochendes Wasser löset dieses Harzkalihydrat sehr wenig auf, indem es aufquillt wie Traganth; wenn aber dem Wasser etwas wenig Wein-geist zugesetzt wird, so erfolgt die Lösung augenblicklich, und wird diese Lösung dann gelind an der Luft verdunstet, so bleibt ein weißes Harzkalihydrat zurück, welches eine größere Menge Wassers enthält, als das im Wasser unlösliche Harzkalihydrat. Dieses

letztere löst sich nun sehr leicht im kalten Wasser, und wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol wieder als das oben erwähnte Alkoholat des Harzkalis gefällt, welches durch Aussetzen an die Luft seinen Alkoholgehalt von Neuem verliert, und alsdann im Wasser wiederum in das schuppige Harzkalihydrat umgewandelt wird, welches sich im Wasser nicht löset. Das Alkoholat des Harzkalis löst sich leicht im Wasser.

Bei allen diesen Operationen ist das Harzkali an und für sich nicht verändert worden, nur sein Wassergehalt wurde verändert. Das Harzhydrat, so wie das reine geschnitzene Harz wird nicht in der Kälte, aber langsam, doch vollkommen, durch Sieden mit verdünnter Kalilauge gelöst, besonders schnell, wenn der Kalilauge eine geringe Menge Alkohol zugesetzt wurde. Es muß hier auf jeden Fall das im Wasser unlösliche Harzkalihydrat eine Abstoßung gegen das Wasser erfahren, da das Harzkali doch im Wasser gelöst werden kann, und dann beim Verdünsten an der Luft ein Harzkalihydrat liefert, welches im Wasser löslich ist und eine größere Menge Wassers enthält, als das im Wasser unlösliche Harzkalihydrat. Es ist aber doch sehr auffallend, daß, da das wasserfreie Harzkali sich im Wasser, zu dem im Wasser unlöslichen Harzkalihydrat umbildet, es nicht gleich so viel Wasser anziehet, daß es zu dem im Wasser auflöslichen Harzkalihydrat wird; daß das Harz leichter von verdünnter Kalilauge gelöst wird, als das im Wasser unlösliche Harzkalihydrat vom Wasser, liegt vielleicht darin, daß das Kali als Hydrat im Wasser gelöst ist, und sein Wasser, bei der Verbindung mit dem Harze, dem Harzkali ab-

gibt. Die wässerige Lösung des Harzkalis wird von der Essigsäure, Boraxsäure und Benzoesäure leicht zersetzt; von der Kohlensäure wird diese Lösung aber nicht zersetzt; auch hält sich das trockene Harzkali, und Harzkalihydrat an der Luft ohne Veränderung zu erleiden.

Aus der wässerigen Lösung des Harzkalis fallen essigsäures Natron, schwefelsaures Natron und mehrere andere Neutralsalze das Harzkali gallertartig, welche Gallerte dann durch reines Wasser leicht gelöst wird. Die Harzkalilösungen jedes der Sandarachharze lassen, auf die Zunge gebracht, anfangs nur wenig Geschmack wahrnehmen; bald aber empfindet man einen sehr zusammenziehenden Geschmack, welcher an den metallischen Geschmack erinnert und hintennach etwas bitterlich wird.

Die Erd- und Metalloxyde bilden auf gewöhnlichem, bei der Pininsäure angegebenen, Wege pulverige Verbindungen mit diesem Harze, die den Oxyden entsprechend gefärbt und im Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Salzsäures Goldoxyd, mit überschüssigem Harzkali gekocht, bildet eine dunkle, rothe Lösung, aus welcher Säuren ein unreines Harzgoldoxyd mit freiem Harze fallen. Das im Aether gelöste Harz schlägt die ätherische Lösung des pininsäuren Kupferoxydes grün und dick nieder, jedoch unvollständig, und der Niederschlag, Sandarachharzkupferoxyd, wird durch hinzugefügte ätherische Pininsäure-Lösung sogleich wieder gelöst. Alkoholische Lösung des Harzes zersetzt leicht, und fast vollständig, das alkoholische essigsäure Kupferoxyd, indem sich Harzkupferoxyd pulverig niederschlägt, jedoch

eine, große Menge überschüssig zugesetzter Essigsäure zersetzt das niedergeschlagene Kupferoxyd, und löset dann essigsäures Kupferoxyd auf, schlägt ferner zum Theile freies Harz nieder, einen anderen Theil des Harzes aber löset er auf, der jedoch durch hinzugefügtes Wasser auch noch gefällt wird.

Benützt die alkoholische Lackmustinctur schwach, und färbt sie zugleich.

Aus dem Verhalten zu dem essigsäuren und pininsäuren Kupferoxyde, so wie auch zum Ammoniak, geht hervor, daß dieses Harz bei der Pininsäure in der Gattung β , seinen Platz finde, jedoch hinter derselben.

Giese, welcher den im rectificirten Alkohol unlöslichen Rückstand des Kopals *Sandaracin* nennt, hat ein Gemisch der Harze *c* und *b* vor sich gehabt, das, je mehr der rectificirte Alkohol Wasser enthält, desto mehr von dem Harze *b* besitzt, auch noch eine geringe Menge des Harzes von *a* enthält. *Matthews*, welcher das *Sandaracin* nicht finden konnte, hat wahrscheinlich absoluten Alkohol angewandt, oder die Lösung zu concentrirt gemacht.

Unmöglich kann man allen ähnlichen Harzen, wie z. B. den im Sandarach vorkommenden, besondere Namen geben, man würde sonst eine ungemein große Anzahl solcher Namen erhalten, die dem Gedächtnisse sehr schwer einzuverleiben seyn würde; da man überdies sich so äusserst selten mit diesen Harzen beschäftigt, so halte ich die Bezeichnung derselben durch eine sie characterisirende Eigenschaft für ungleich zweckmäßiger.

2. Ueber die organische Analyse und die Methoden, dieselbe zu bewerkstelligen,

von

Henry dem Sohn und A. Plisson *).

Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung der pflanzlichen und thierischen Stoffe, oder die letzte Analyse der organischen Substanzen, ist eine der schönsten Aufgaben, welche die Chemie seit einigen Jahren

*) Uebersetzt aus dem *Journ. de pharm.* Mai 1830. S. 249—294 von G. Th. Fechner.

Der großen Ausdehnung dieser Arbeit wegen wird es nicht unzweckmäßig seyn, hier kurz die Punkte anzugeben, welche die Haupteigenthümlichkeiten der im Texte beschriebenen Analysirmethode ausmachen. Es scheinen mir diese in folgenden zu bestehen:

1) Alle Bestandtheile werden direct, oder durch gasförmige Aequivalente, nach dem Volumen bestimmt.

2) In der Regel werden nur je ein oder je zwei Bestandtheile auf einmal bestimmt.

3) Die Wägungen werden auf die kleinst mögliche Anzahl reducirt, indem es im Allgemeinen bloß erforderlich ist, das Gewicht der organischen Substanz und einer gewissen Quantität chloresäuren Kalis zu kennen (zur Gegenprobe für den Sauerstoff jedoch auch noch das Gewicht einer gewissen Quantität metallischen Kupfers vor und nach dem Versuche). Es giebt weder Chlorcalcium zu wägen, noch ist es nöthig, das Gewicht oder die Capacität irgend eines Theils des Apparates zu kennen.

4) Die Gasarten, welche vor und nach dem Versuch in der Zersetzungsöhre enthalten sind, werden vollständig ausgetrieben durch kohlen-saures oder durch Sauerstoff-Gas, welches im hintern Theile der Röhre selbst aus dem geeigneten Substanzen entwickelt wird.

5) Die Bestimmung des Wasserstoffs geschieht durch Zersetzung des gebildeten Wassers mittelst einer Legirung aus Kalium und Antimon, welche den Wasserstoff im Gaszustande frei macht.

6) Die Bestimmung des Sauerstoffs geschieht dadurch, daß man mittelst einer bekannten Quantität chloresäuren

gelöst hat, und zwar gebührt Gay-Lussac und Thénard der Ruhm, diese Lösung zuerst gegeben zu haben. In der That bedarf es keiner Erinnerung, von welcher Wichtigkeit gegenwärtig diese Analyse ist, und welches neue Licht sie in die, so lange im Dunkeln befangene, organische Chemie gebracht hat; und man darf sich daher nicht wundern, daß eine große Menge Chemiker des ersten Ranges seit dieser Entdeckung sich bestrebt haben, zu demselben Zwecke durch Verfahrensarten zu gelangen, die entweder den Vortheil größerer Leichtigkeit, oder größerer Sicherung gegen Irrthümer darbieten. Gehen wir kurzlich die verschiedenen Verfahrensarten durch, die man in dieser Hinsicht vorgeschlagen und befolgt hat.

Unter diesen Chemikern sind zuvörderst die Urheber der Entdeckung selbst zu nennen, dann Chevreul, Thénard, Berzelius, Saussure, Pelletier, Dumas, Andrew Ure, Prout, Liebig u. a. w., welche sämmtlich diese besondere Gattung der Analyse geändert oder modificirt haben.

Das Verfahren von Gay-Lussac und Thénard bestand bekanntlich darin, die organische Materie mittelst chlorsauren Kalis zu verbrennen oder zu zersetzen. Das Gemenge beider Substanzen, zu Kügelchen geformt und mit größter Sorgfalt getrocknet, wurde in einen sinnreich construirten Apparat ge-

Kalis die ganze organische Substanz verbrannt und das chlorsaure Kali selbst vollständig zersetzt, darauf von dem gesammten Sauerstoffe, der durch die Zersetzungsproducte und den überschüssigen Sauerstoff repräsentirt wird, den Sauerstoff des chlorsauren Kalis abzieht.

7) Die Bestimmung des Schwefels geschieht durch Verwandlung in schwefelige Säure. F.

bracht, worin der Kohlenstoff und Wasserstoff dieser organischen Körper durch die Hitze, mittelst des Sauerstoffs des chlorsauren Salzes, in verschiedene Verbindungen, wie Wasser, Kohlensäure, verwandelt wurde. Durch Messung dieser verschiedenen Producte und Berechnung gelangte man dahin, die Beschaffenheit und das Verhältniß der elementaren Bestandtheile des Körpers selbst zu bestimmen. Da dieses Verfahren, wie einreich es auch war, doch einen besondern Apparat nöthig machte, oft sich nur schwierig in gehöriger Art ausführen ließ, und auch unter mehreren Umständen von anerkannter Unzulänglichkeit war, so setzte *Gay-Lussac* bald ein anderes an seine Stelle, welches in Zersetzung der organischen Materie durch starkes Glühen derselben mit reinem Kupferoxyde bestand. Diese Verfahrensart, welche sich in einer einfachen Glasröhre vornehmen läßt, wurde von den meisten Chemikern befolgt, namentlich von *Berzelius* und *Chevreul*. Letzterer fügte mehrere Modificationen hinzu, welche diese Methode eines großen Grades von Genauigkeit fähig machten.

Diese Zusätze jedoch, da sie eine Menge Hülfsoperationen nothwendig machten, konnten für minder geschickte Experimentatoren die Quelle von mehr oder weniger wichtigen Irrthümern werden; daher *Pelletier* und *Dumas* gewisse Vorsichtsmaßregeln, wie die Bestimmung der Capacität, durch glücklich erdachte Modificationen, welche sie in der Anordnung des zu zersetzenden Gemenges anbrachten, zu umgehen trachteten. Bekanntlich erreichten sie dies dadurch, daß sie den Apparat mit einem eben solchen Gase anfüllten, als durch Zersetzung des Gemenges entstehen

musste, und zwar, indem sie zu diesem Behuf eine bestimmte Quantität dieses Gemenges selbst verwendeten.

Andrew Ure vervollkommnete diese Analyse noch in mehrerer Hinsicht, theils in Bezug auf das Trocknen der Substanzen, theils in Bezug auf die Wahl der Körper selbst, welche die Zersetzung zu begünstigen vermögen.

Noch später gelang es *Gay-Lussac* und *Liebig*, alle in ihrem Apparat enthaltene Luft zu entfernen, mittelst anderer, sehr einfacher Modificationen, durch welche alle Irrthümer beseitigt zu werden vermochten, welche der Stickstoff oder Sauerstoff dieser Luft in die Resultate bringen konnte.

Was *Berzelius*, *Saussure* und *Prout* anlangt, so wandten diese etwas verschiedene Verfahrensarten an. Ersterer bedient sich eines, allerdings leicht einzurichtenden, aber sehr zusammengesetzten Apparates, in welchem die an Bleioxyd gebundene organische Substanz mit chloreaurem Kali und Chlornatrium gemengt wird. Aus den erhaltenen Produkten, wie Wasser, Kohlensäure, basischem Chlorblei (*sous-chlorure de plomb*), kohlensaurem Natron, berechnet er die gesuchte Zusammensetzung. Indess hat eine solche, etwas hypothetische, Grundlage dieser Methode, manchen Chemikern kein unbedingtes Zutrauen dazu einzuflößen vermocht.

Saussure, nachdem er die Substanz genau mit reinem Sande gemengt hat, macht die Röhre, worin er operirt, luftleer, füllt sie darauf mit ebenfalls reinem Sauerstoffgase, verbrennt dann die Substanz mittelst dieses Gases durch Hitze und analysirt endlich alle Produkte.

... *Probst* endlich bewirkt die Zersetzung der organischen Materien mittelst Kupferoxydes, über welches er einen Ström von Sauerstoffgas mittelst zweier Gasometer in einen Apparat einstreichen läßt, der allerdings sehr bequem ist, aber große Geschicklichkeit von Seiten des Verfertigers erfordert, um die verlangte Genauigkeit zu erhalten. *Serullas* hat diesen Apparat seitdem sehr zweckmäßig modificirt.

... Untersucht man alle diese verschiedenen Verfahrensarten, die sich theils in dem Werke von *Thénard*, theils in den *Annales de Chim. et de Phys.*, theils in den schönen Untersuchungen von *Chevreul* über die fetten Körper, so wie in verschiedenen wissenschaftlichen Journalen vorfinden, so muß man, bei aller Anerkennung ihres Verdienstes, doch zugestehen, daß die meisten derselben, wie ihre Urheber selbst nicht im Abrede stellen, auf mehrfache Weise zu Irrthümern Veranlassung geben können, theils wegen der Hülfsoperationen, die sie erfordern, theils wegen der Schwierigkeit, die Materie auf gehörige Art zu verbrennen, theils endlich wegen der Complication der Apparate; überdiß sind sie nicht immer gleich anwendbar für stickstoffhaltige und stickstofffreie, für feste und tropfbare, für fixe und flüchtige Substanzen. Auch bedarf es oft der ganzen Geschicklichkeit der Erfinder und einer langen Erfahrung, um der Resultate, die sie liefern, recht sicher seyn zu können. Diese Bemerkungen, die unter mehreren Umständen sich aufdrängen mußten, und selbst von den vielen genannten Chemikern ausgesprochen worden sind, haben Preisaufgaben veranlaßt, um noch größere Vervollkommnungen herbeizuführen, und die wichtigen Dien-

ste, welche die organische Analyse leistet, und die ausgedehnten Folgerungen, zu denen sie führt, müssen es unstreitig sehr wünschenswerth machen, die Mittel ihrer Ausführbarkeit zu verallgemeinern. Diefes ist der Bewegungsgrund, welcher uns veranlaßt hat, einige Versuche über einen für uns so schwierigen Gegenstand anzustellen. Unstreitig mußte es uns als ein gewagtes und fast unbescheidenes Unternehmen erscheinen, Vervollkommenungen oder auch nur Veränderungen bei einem Gegenstande zu versuchen, den so geschickte Experimentatoren unvollendet zurückgelassen hatten; indessen glaubten wir bei Benützung alles dessen, was sie vor uns geleistet, und bei Vermeidung der Klippen, die sie selbst angezeigt hatten, einen solchen Versuch wohl wagen zu dürfen.

Indem wir also als Grundlage den Ausspruch von *Berzelius* nahmen: „dafs das Mafs der Volumina, wenn alle angewandten Substanzen in gasförmigen Zustand gebracht sind, ohne Widerrede eines der sichersten Mittel ist; dafs dem aber nicht so ist, wenn man eine Substanz wägen und das Volumen der andern messen muß; denn alle, auf solche Weise angestellte Analysen, die ich Gelegenheit gehabt habe zu prüfen,“ sagt *Berzelius*, „haben sich immer mehr oder minder fehlerhaft gezeigt (*Ann. de Chim. et de Phys.* X. 20)“: so suchten wir alle elementaren Bestandtheile direct in gasförmigem Zustande oder mittelst gasförmiger Aequivalente zu messen. Indem wir nun ferner die Nachtheile erwogen, welche 1) die wiederholten Wägungen und 2) die Bestimmung der Capacität der Röhren und der Dichtigkeit der Materien mit sich führt, da sie nicht ohne zahlreiche und schwierige Operationen geschehen

kann; indem wir die Veränderung in Gestalt und Volumen, welche die Röhren durch das Glühen erleiden können, so wie die Feuchtigkeit, die sich oft an ihnen während der Wägungen absetzt, und die fremden Körper, welche daran haften können, in Betracht zogen, suchten wir Mittel auf, den grössten Theil dieser, bis jetzt für unerläßlich gehaltenen, Vorsichtsmafsregeln zu umgehen, und uns bloß auf die einzige genaue Wägung der trockenen organischen Substanz oder höchstens zweier Materien zu beschränken.

Wir glaubten, unsern Zweck zu erreichen, wenn wir die Luft oder die Gasarten des Apparates entweder durch andere bekannte Gasarten, oder durch trockenes Quecksilber austrieben, weil, wenn der Apparat einmal von dem gesuchten Gas entleert war, eine Wägung desselben oder Kenntniß seiner Capacität dann nutzlos wurde.

Wir bedienten uns sonach zuerst des Quecksilbers und später eines bekannten Gases. Alle diese ersten Data sind schon im *Journ. de pharm.* XV. (1829) S. 279 bei Gelegenheit der Asparaginsäure angegeben worden. (Vgl. auch Jahrb. 1829. II. 121.) Es erhellt übrigens, daß dieses nur eine abgeänderte Anwendung der von *Berzelius*, *Pelletier* und *Dumas* angewandten Methode war, nach welcher man die atmosphärische Luft oder die Gasarten des Apparates durch Sauerstoff oder ein bekanntes Gemenge des zu analysirenden Gases austreibt (*Ann. de Chim. et de Phys.* VII). Dieses Austreiben geschieht sehr leicht, und man hat sich desselben in einer großen Menge von Fällen bedient, um atmosphärische Luft aus einer Röhre, entweder durch Wasserstoff (*Gay-Lussac*, *Berzelius*, *Dulong* in den *Ann.*

de Chim. et de Phys. VI. u. XV.) oder durch Sauerstoff u. s. w. zu verdrängen.

Wir wollen jetzt eine kurze Beschreibung des Verfahrens geben, wie wir es zuerst anwandten, um die atmosphärische Luft oder andere Gasarten aus unserem Apparate mittelst einer Gasart oder mittelst Quecksilbers auszutreiben, dann angeben, wie dieses Verfahren von uns vereinfacht worden ist, und wie wir gegenwärtig dasselbe einzurichten in Vorschlag bringen.

Erster Apparat zur Elementaranalyse organischer Körper.

Der Apparat, dessen wir uns bedienen, besteht aus einer einfachen Röhre von weißem oder grünem Glase, lieber als von Porzellan, lutirt oder nicht lutirt, frei oder mit einem Kupferblatte bekleidet. (Wir nehmen sie lieber unbekleidet, weil das Auge dann besser von dem Gange der Zersetzung urtheilen und man das Feuer besser dirigiren kann.) Sie ist mit einer gebogenen Gasleitungsröhre versehen, welche unter Quecksilber taucht. Erstere Röhre ist an einem Ende entweder verschlossen (*Taf. II. Fig. 1*) oder nicht verschlossen (*Fig. 2*). Letztere, deren wir uns im Nothfall bedienen, hatte in *G* eine doppelte Krümmung zur Aufnahme von Quecksilber, das durch seinen Druck das Gas zurückzuhalten diene und diese Röhre der erstern, in *A* verschlossenen, gleich stellte.

Mittelst einer geraden Röhre *EB'* (*Fig. 3*), welche mit einem Trichter *d* und einem kupfernen, oder besser, eisernen Hahne *X* versehen ist, (diese Röhre kann man sich leicht selbst mittelst guter Stöpsel, einem gehörigen Kitt und einem metallischen Hahn, wie er an Blasen zur Aufbewahrung von Gasen angebracht

wird einrichten) läßt sich leicht das Gas aus dem Apparate zu Ende der Zersetzung austreiben, indem man ihn mit ganz trockenem und lauen laufenden Quecksilber füllt, nachdem man diese Röhre *EB'* in *B* angefügt hat.

Der Hahn muß gut gearbeitet und der Apparat sorgfältig in allen seinen Theilen lutirt seyn.

Manchmal muß man die Luft aus dem Apparat austreiben, bevor man ihn erhitzt, was leicht geschieht, indem man in *D* für den Augenblick eine Röhre anfügt, welche irgend ein bestimmtes reines und trockenes Gas, Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, kohlen-saures Gas u. s. w. zuleitet. Wenn dieses Gas rein am Ende der Röhre *ef* hervortritt, so kittet man den Hilfsapparat los und bringt Quecksilber in *E* ein, so daß die Biegung *G* des Apparäts (*Fig. 3*) angefüllt wird. Man operirt darauf in gewöhnlicher Weise und füllt nach der Operation den Apparat mit Quecksilber auf oben bemerkte Art.

Da das Quecksilber oft durch das im Apparate reducirte Kupfer oder durch andere Substanzen verändert zu werden vermag, und sich manchmal nicht genau in die Zwischenräume der Gemenge infiltrirt, so hielten wir es für zweckmäsig, die Röhre *EB'* *Fig. 3* durch eine Blase *M* *Fig. 2* zu ersetzen, welche einen Hahn *X*, auf den man sich verlassen kann, besitzt, und mittelst einer gebogenen Röhre *K* in *B*, oder auch, wenn die Röhre hier verschlossen ist, in *A* angefügt werden kann. Man füllt die Blase zuerst sorgsam mit einem reinen Gase, wie Sauerstoffgas, Stickstoffgas, kohlen-saurem Gas, und trocknet dieses, wofern es

erforderlich ist, in der Blase selbst aus, indem man zuvor einige Stücken geschmolzenes Chlorcalcium hineinlegt.

Um den Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff zu bereiten, kann man die gewöhnlichen Verfahrensarten einschlagen, (chlorsaures Kali, schwefeligsäures Ammoniak, Zink) das Gas waschen, und, wenn es rein ist, unter Quecksilber in eine Hahnglocke *L*, welche geschmolzenes Chlorcalcium enthält, treten lassen. Auf den oberen Theil schraubt man eine Blase, welche luftleer gemacht worden ist, und läßt das Gas aus der Glocke in die Blase treten.

Zur Darstellung der reinen Kohlensäure kann man sich mit Vorthail des in *Fig. 6* vorgestellten Apparates bedienen, welcher dem Uebelstande nicht ausgesetzt ist, daß bei jedem erneuerten Zusatze von Salzsäure oder Schwefelsäure zum kohlensauren Kalke Luft hinzutritt. Dieser Apparat ist beinahe dem ähnlich, welchen *Welter* zu Bereitung der Bicarbonate angewandt hat.

Es besteht aus einer Flasche *R*, welche eine gerade capilläre Röhre *V* und eine Heberöhre *T* trägt, welche letztere in einen, mit zerschlagenem Marmor gefüllten, Kolben *N* taucht. Von letzterem geht eine Röhre aus, die in eine dickere Röhre mündet, welche mit Marmor und Chlorcalcium gefüllt ist, und deren Ende unter die mit Quecksilber gefüllte Glocke *L* tritt, an welche der Hahn *P* angeschraubt ist, mit dem die luftleer gemachte Blase *M* in Verbindung gesetzt werden kann. Durch Einblasen in die gerade Röhre *V* bringt man Luft in die Flasche, wo dann der Heber Säure auf den Marmor überführt. Solchergestalt kann

man die Kohlensäureentbindung nach Willkür regeln, je nachdem man Luft in die Flasche hineintreten läßt.

Auf eben solche Weise kann man mittelst dieses Apparates Chlor mit Schwefelsäure und Salzsäure und Braunstein, schwefelige Säure durch Zersetzung eines schwefeligsauren Salzes mittelst einer Säure u. s. w. bereiten. In die Röhre SS' bringt man hierbei die Substanzen, welche sich am meisten eignen, das Wasser und die fremdartigen Säuren zurückzuhalten.

Ein großer Uebelstand, welchen die Blasen darbieten, wofern sie nicht aus undurchdringlichen Geweben bereitet oder mit undurchdringlichen Ueberzügen versehen sind, ist, daß sie die Gasarten, die sie enthalten, allmählig entweichen und die äußere Luft eindringen lassen, so daß Gasarten, die heute noch rein waren, sich am anderen Tage nur noch als Gemenge mit atmosphärischer Luft verhalten. Man muß deshalb, um hiergegen gesichert zu seyn, die Blase bei jeder Operation in dem Augenblicke füllen, wenn man die Analyse anstellen will.

Um diesen Uebelstand, der von sehr großer Bedeutung in Fällen werden kann, wo man Sauerstoffgas oder Stickstoffgas aufsucht, zu beseitigen, haben wir eine glücklich zum Ziele führende Modification an dem eben beschriebenen Apparate, übrigens unter Beibehaltung derselben Principien, vorgenommen, indem wir in der Röhre selbst die Gasarten erzeugten, mittelst derer die atmosphärische Luft oder die anderen Producte ausgetrieben werden sollen.

Folgendes ist der Apparat, wie wir ihn gegenwärtig anwenden, und wie wir ihn zur Analyse der organischen Substanzen vorschlagen, seyen sie nun

fest oder flüssig, sauer, neutral, wasserstoffhaltig, stickstoffhaltig oder schwefelhaltig, fixer oder flüchtiger Natur.

Modificirter Apparat.

Es besteht in einer unbedeckten Glasröhre *Taf. II. Fig. 1* von einer Länge, die 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuß betragen kann und einem Durchmesser von 3 bis 4 Linien. Diese Röhre ist an einem ihrer Enden *A* verschlossen, und endigt sich in einer gebogenen Röhre *ef*, welche unter Quecksilber taucht. (In Ermangelung dieses Metalls könnte man vielleicht Wannen mit Wasser, das mit gewissen Salzen geschwängert wäre, anwenden).

Die Röhre enthält in ihrem verschlossenen Hintertheile Substanzen, welche fähig sind, entweder Sauerstoffgas oder kohlensaures Gas zu entwickeln, wodurch die Luft oder andere Gasarten aus dem Apparat getrieben werden. Um die Fortpflanzung der Hitze auf das Gemenge der organischen Materie in der Mitte der Röhre zu verhüten, kann man die Röhre in *C* dünn ausziehen oder diese Gemenge durch gestoßenes Glas und überdißs noch bewegliche Schirme zur Verhinderung der Strahlung von einander trennen.

Die Substanzen, welche uns den *Sauerstoff* liefert, sind das chlorsaure Kali und das rothe Quecksilberoxyd; zur Entwicklung der *Kohlensäure* wenden wir bald das krystallisirte Bicarbonat von Kali oder Natron, bald ein Gemenge von stark geglühter Köhle und reinem Kupferoxyd an.

Die Zersetzung der organischen Substanz anlangend, so bewirken wir sie auf die gewöhnliche Weise mit reinem Kupferoxyd, oder mit ebenfalls gereinigtem chlorsaurem Kali oder mit rothem Quecksilberoxyd.

Es ist nicht immer gleichgültig, welche von diesen Substanzen man anwendet. Wir bedienen uns, wie man sehen wird, fast stets der Mitwirkung zweier derselben, um die Erzeugung von öligem, mit gekohltem Wasserstoffe geschwängerten, Gase (*gar huileux, chargé d'hydrogène carboné*) zu verhüten und sicher zu seyn, daß aller Kohlenstoff verbrannt würde, wie dies auch von *Prout* geschieht.

Auch noch einige andere Substanzen werden in völlig gereinigtem Zustande von uns entweder als wirkende oder als bloße Gemeng-Mittel angewendet; so z. B.

1) Grob zerstoßenes oder feingepulvertes reines und trockenes Glas;

2) Flußspath oder Sand, ebenfalls völlig befreit von fremden Körpern;

3) Sehr stark geglühte und gereinigte Rußkohle (*charbon de noir de fumée*);

4) Frisch bereitete und reine Legirung von Kalium und Antimon;

5) Sehr fein zertheiltes und von organischen Substanzen freies metallisches Kupfer u. s. w.

Das Glas, der Sand, der Flußspath und die Kohle werden zuvor mit Salzsäure und mit destillirtem Wasser behandelt und gehörig geglüht.

Man setzt sogar zum Sande ungefähr $\frac{1}{2}$ chloresaurer Kali vor der Calcination, um die etwa noch rückständigen Eisenpartikeln darin auf den höchsten Oxydationszustand zu bringen, insbesondere wenn man ihn zu Bestimmungen des Sauerstoffes anwenden will. Was das grob zerstoßene Glas anlangt, so dient dieses dazu, die bezeichneten Gemenge in der Weise zu

trennen, daß keine Hitze von einem zum andern übergeht, um so die Wirkung derselben auf gewisse Gemenge zu verhüten, was ganz einfach und ohne Schwierigkeit ist. Auch trägt es bei, die Quantität der atmosphärischen Luft in der Röhre zu vermindern, indem es den Theil derselben anfüllt, welchen die Gemenge leer lassen.

Die organischen Substanzen bestehen aus mehreren Elementar-Bestandtheilen, wie Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und manchmal Schwefel (vom Phosphor sprechen wir nicht).

Alle diese Stoffe kommen nicht gleichzeitig und nicht in den nämlichen Verhältnissen in allen organischen Substanzen vor; auch lassen sie sich in mehrere Gruppen theilen:

- 1) Die neutralen Substanzen;
- 2) die sauren;
- 3) die Wasserstoff und Kohlenstoff haltenden;
- 4) die Stickstoff haltenden;
- 5) die Schwefel haltenden.

Unter den *ersten* sind die begriffen, worin Wasserstoff und Sauerstoff sich den zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnissen nähern (Gummi, Zucker).

Die *zweiten* sind solche, worin der Sauerstoff vorwaltet und ihnen dem Charakter der Acidität mittheilt*) (Weinsteinsäure, Chinasäure.)

Die *dritten* solche, bei welchen das Gegentheil Statt findet, und welche gewöhnlich sehr verbrennlich sind (fixe und flüchtige Oele).

Zu den *vierten* werden diejenigen Substanzen gerechnet, welche mehr oder weniger Stickstoff enthalten

*) Einige Säuren machen eine Ausnahme.

und durch Zersetzung in der Hitze verschiedene ammoniakhaltende Producte liefern können. (Fibrin, Morphin).

Die *fünften* endlich, welche allerdings selten vorkommen, enthalten auch Schwefel unter ihren Bestandtheilen (Eiweiß, Schwefelsäure).

Mittelst des Apparates, den wir vorschlagen, lassen sich sämtliche Substanzen, welche unter diesen verschiedenen Gruppen begriffen sind, analysiren, mögen sie fest oder flüssig, fix oder flüchtig seyn. Nur muß man, wie wir sogleich weiter erörtern werden, gewisse abgeänderte Anordnungen mit der Röhre vornehmen, oder unter den genannten zur Analyse dienenden Substanzen, eine besondere Wahl treffen. Oft ist es möglich, bei einem und demselben Versuche mehrere Elementarbestandtheile zugleich zu erhalten, wie den Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und vielleicht Wasserstoff; indefs halten wir es mit allen Chemikern, für vorzuziehen, bloß zwei oder einen derselben auf einmal aufzusuchen; jedenfalls erhält man so sicherere Resultate. Die kurze Zeit übrigens, welche jeder Versuch erfordert, erlaubt, auch so die Gesamtheit der Bestandtheile eines Körpers schnell auszumitteln.

Die organischen Materien enthalten gewöhnlich wenigstens drei Elementarbestandtheile in veränderlichen Verhältnissen, doch giebt es einige derselben, wie die Kleesäure, gewisse ätherische Oele u. a., die nur zwei derselben enthalten, Kohlenstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff u. s. w. Alle diese Materien geben im Allgemeinen bei ihrer Zersetzung durch Hitze verschiedene Producte; so findet man unter diesen Producten Kohlensäure, Essigsäure, Blausäure u. s. w., Wasser,

öliche Stoffe, Kohlenstoffoxydgas, gekohltes Wasserstoffgas, Kohle, Ammoniaksalze u. s. w. Die Alten analysirten auf diese Weise die pflanzlichen und thierischen Stoffe; allein, wie bekannt, wurden so nur ungenügende Resultate über Bestandtheile, die in der Substanz nicht präexistirten, erhalten, und die dargestellten Producte konnten nur eine grobe Andeutung über die Beschaffenheit dieser oder jener analysirten Materie geben.

Gegenwärtig ist man im Stande mittelst gewisser Körper, welche mit der organischen Substanz vermischt werden, stets deren Elemente zu trennen und die Beschaffenheit und das quantitative Verhältniß derselben auszumitteln.

(Fortsetzung im folgenden Hefte.)

3. Ueber das Ulmin (*Ulminsäure*, *Humussäure*) und die *Azulminsäure*,

von

*Polydore Boullay**).

Der Gegenstand der nachfolgenden Untersuchungen ist, einerseits mehrere neue Entstehungsarten des Ulmins, das Boullay vielmehr *Ulminsäure* (*acide ulmique*) zu nennen vorschlägt, sein Verhältniß zur Gallussäure und dem sogenannten oxydirten Extractivstoff oder Extractabsatz, seine Sättigungcapacität und Zu-

*) Im Auszuge, welches jedoch alles thatsächliche Neue vollständig enthält, aus dem *Journ. de pharm.* April 1830. S. 165—194, von G. Th. Fechner. — Den Gegenstand dieser Abhandlung macht den Inhalt einer Dissertation aus, welche von Boullay zur Erlangung des Doctorgrades vor der Facultät der Wissenschaften zu Paris vertheidigt worden ist.

sammensetzung näher kennen zu lernen; anderseits in dem, bisher als Stickstoffkohle betrachteten, Körper, welcher durch Selbstzersetzung der Blausäure und noch auf mehreren andern Wegen entsteht, einen dem Ulmin zwar in seinen Eigenschaften, und namentlich der Basen sättigenden Eigenschaft nach, verwandten, aber durch Stickstoffgehalt davon verschiedenen, Körper (*Azulminsäure*, *acide azulmique*, zusammengesetzt aus *azote* und *ulmine*) nachzuweisen und dessen Zusammensetzung und Entstehungsweise näher zu bestimmen.

Ulminsäure.

Bildungsweisen der Ulminsäure. Mit Uebergang der von Boullay zusammengestellten Bildungsarten und Eigenschaften der Ulminsäure, so weit sie nach früheren Untersuchungen schon in unsere Lehrbücher*) übergegangen sind, fügen wir hier folgende neue oder minder beachtete Entstehungsweise hinzu.

1) *Berthollet* beobachtete schon, daß eine alkalische Lauge beim Kochen mit roher Seide sich dunkelbraun färbt, unter Verlust ihrer alkalischen Eigenschaften und Verschwinden ihrer Causticität. Diese Flüssigkeit bietet nach Boullay alle Reactionen des ulminsauren Kalis dar, und durch eine Säure wird Ulminsäure daraus abgeschieden. Boullay beschränkt sich auf die allgemeine Angabe dieses Factums.

2) *Braconnot* hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen**), daß die concentrirte Schwefelsäure das Holz nicht wirklich verkohlt, wie man gewöhnlich annimmt, sondern es in eine braune, in kaltem Wasser unlösli-

*) z. B. *Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie* oder *Fechner's Repert. der organ. Chemie.*

**) Dieses Jahrb. ält. Reihe XXVII. 323.

che, in Alkalilösungen lösliche, Materie verwandelt, welche sich fast ganz wie Holz, das einige Jahr der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen ist, mithin wie Ulminsäure, verhält.

3) *Proust* hat schon angegeben*), daß die kohlige Materie, die sich bei Bildung des Schwefeläthers abscheidet, und für Kohle genommen worden ist, in Alkohol anflöschlich ist, und bei der Destillation ähnliche wasserstoffhaltige Producte, wie das Holz unter diesen Umständen, giebt.

Nähere Versuche zum Erweise der Identität dieser und der vorigen Materie mit der Ulminsäure werden von *Boullay* nicht angeführt.

4) Nach den Resultaten, welche *Collin**)* bei der Analyse der Producte erhalten hat, die die trockene Destillation des Holzes liefert, scheint die Ulminsäure auch unter diesen Producten vorzukommen.

5) *Boullay* versichert, sich überzeugt zu haben, daß die Ulminsäure auch in einer, seit einiger Zeit zur Schießpulverfabrication angewandten Kohle†), welche dem Pulver eine erhöhte Entzündlichkeit mittheilt, vorkommt, und leitet diese größere Entzündlichkeit davon her, daß die Ulminsäure zur größeren Zertheilung der Kohle wirke und bei ihrer Zersetzung eine sehr namhafte Quantität Wasserdampf erzeuge.

6) Es erzeugt sich auch Ulminsäure durch Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Zucker, jedoch nur unter gewissen Umständen, worüber *Boullay* folgende nähere Bestimmungen giebt:

*) *Ann. de Chim.* Bd. XXXV, S. 43.

**) *Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. XII. S. 205.

†) Sie ist im Original *Charbon du Bouchet* genannt.

Die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf den Rohrzucker ist sehr energisch und geht bald bis zur Schwärzung und Verkohlung desselben. Jedoch kann man, wenn man den gehörigen Punct trifft, eine kleine Quantität Ulminsäure daraus erhalten. (Näheres ist nicht angegeben.) Mittelst concentrirter Salzsäure glückte es, wegen zu heftiger Reaction, nicht, Ulminsäure aus Zucker zu erhalten; dagegen schwache Salzsäure unter Mitwirkung der Wärme eine namhafte Quantität brauner, in Allem der Ulminsäure ähnlicher, Materie daraus erzeugt.

Behandelt man eine Auflösung von Traubenzucker mit Alkalien in der Hitze, so färbt sie sich sofort immer mehr, und man erhält eine braune Flüssigkeit, aus welcher Säuren ein flockiges braunes Pulver fällen, welches Ulminsäure zu seyn scheint. Rohrzucker färbt sich unter gleichen Umständen nicht und scheint keine Veränderung zu erleiden, selbst bei mehrstündig verlängerter Einwirkung des Alkalis nicht.

Boullay erwähnt hierbei eine Erfahrung, die theils an sich, theils wegen der Reciprocität im Verhalten des Rohrzuckers und Traubenzuckers gegen Säure und gegen Alkali sehr merkwürdig ist: denn während der Rohrzucker nicht durch Alkalien, aber durch Schwefelsäure verändert wird, vermag umgekehrt der Traubenzucker zwar durch Alkalien, aber nicht durch Schwefelsäure verändert zu werden.

Ueberläßt man nämlich ein Gemisch von Rohrzuckerauflösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte sich selbst, so findet sich der Rohrzucker nach Verlauf einiger Zeit gänzlich in Traubenzucker ver-

wandelt*). Dieses neue Product aber ist jetzt auch durch concentrirte Schwefelsäure nicht weiter zu verändern; denn man kann Trauben- oder auch Manna-zucker mit concentrirter Schwefelsäure reiben, ohne daß sie eine Veränderung dadurch erleiden; nach Sättigung der Säuren gewinnt man diese Zuckerarten mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder.

Verhältniß der Ulminsäure zum Extractabsatz und zur Gallussäure. — Bekanntlich werden die Pflanzenextracte im Allgemeinen durch Einwirkung der Luft oder oxydirender Substanzen partiell unauflöslich im Wasser. Der röthliche Absatz, der sich bildet, sonst mit dem Namen oxydirter Extractivstoff bezeichnet, von *Berzelius* Extractabsatz genannt, ist nach *Boullay* wohl von der Ulminsäure zu unterscheiden; denn wiewohl er sich ebenfalls in Alkalilaugen zu einer braunen Flüssigkeit auflöst, so ist doch die Nüance dieser Auflösung röther, als bei der Ulminsäure, was auch von dem Niederschlage gilt, den Säuren in der alkalischen Lösung bilden. Sein Hauptunterschied aber von der Ulminsäure liegt in seiner Unauflöslichkeit im Alkohol.**)

Mehrere vegetabilische Extracte, z. B. von Ei-

*) Im *Journ. de Chim. méd.* Septbr. 1829. S. 505 ist eine Erfahrung angeführt, zufolge welcher sich in Johannisbeersyrup, mit Rohrzucker aus unreifen Johannisbeeren bereitet, nach sechsmonatlichem Aufbewahren, aller Zucker in Trauben- oder Krümelzucker verwandelt hatte. Auch den Pflanzensäuren scheint sonach das oben der verdünnten Schwefelsäure vindicirte Vermögen zuzukommen. (Vgl. auch *Jahrb.* 1830. I. 122). F.

**) Nach *Berzelius* hingegen (dessen *Lehrb. der Chem.* Bd. III. S. 554) ist der Extractabsatz im Alkohol auflöslicher, als im Wasser. F.

chenrinde (*tan*), gehen durch eine kleine Quantität Salpetersäure in denselben Zustand der Unauflöslichkeit in Wasser und Alkohol und der Auflöslichkeit in Alkalien über, und *Boullay* hält dafür, daß der so sich bildende Stoff derselbe sey, welcher meist die Gallussäure und den Gerbestoff begleitet, oder auch durch ihre Veränderung erst entsteht.

Da, wie weiterhin erwiesen wird, die krystallisirte Gallussäure als wasserhaltende Humussäure repräsentirt werden kann, so schien es nicht unwahrscheinlich zu seyn, daß die erste durch Wirkung concentrirter Schwefelsäure auf letztere zurückgeführt zu werden vermöchte; allein der Erfolg entsprach der Erwartung nicht. In der That schien die Wirkung concentrirter Schwefelsäure auf krystallisirte Gallussäure in der Kälte null zu seyn, oder wenigstens sich auf die Auflösung einer kleinen Quantität Gallussäure zu beschränken; bei einiger Temperaturerhöhung aber wurde unter Entbindung von schwefeligsaurem Gas eine schöne purpurfarbene Auflösung erhalten, die durch Wasser zwar wie die schwefelsaure Auflösung der Ulminsäure getrübt wurde, allein hierbei einen mehr violetten, in Alkohol unauflöslichen, in Kali mit purpurner Farbe auflöslichen, dem vorhin besprochenen Producte sehr ähnlichen Niederschlag gab.

Boullay findet es nach dieser Erfahrung und nach der Analyse der Ulminsäure wahrscheinlich, daß sich die Gallussäure und das gallussaure Ammoniak an der Luft nicht, wie *Döbereiner* angenommen hat, in Ulminsäure und ulminsaures Ammoniak verwandeln, sondern in ein eigenthümliches, eine besondere Untersuchung erforderndes Product, welches weniger

Wasserstoff als die Gallussäure und die Ulminsäure enthalten muß.

Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Ulminsäure. — Die Ulminsäure wurde von Boullay zu verschiedenen Malen, theils für sich, theils in Verbindung mit Metalloxyden analysirt. Da die Resultate in beiden Fällen merklich gleich ausfielen, so ist zu schließen, daß die Ulminsäure bei Verbindung mit Basen kein Wasser verliert*).

Man muß sehr viel Vorsicht anwenden, um zur genauen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in der Ulminsäure zu gelangen; hat man sie nicht lange genug mit dem Kupferoxyde gerieben, und setzt man das Feuer nicht noch lange, nachdem sich schon kein Gas mehr zu erzeugen scheint, fort, so bleiben die letzten Antheile Kohle unangegriffen, „und,“ sagt Boullay, „welche Sorgfalt ich bei Zurüstung der Analyse angewendet habe, so habe ich doch immer Grund gehabt, diese Ursache der Irrung im Spiele zu vermuthen.“

Der Versuch ergab:

Kohlenstoff	„	„	56,7
Wasser	„	„	43,3
			<hr/> 100,0

was merklich mit dem von Berzelius für die an Bleioxyd gebundene wasserfreie Gallussäure gefundenen Resultats

Kohlenstoff	„	„	57,08
Wasser	„	„	42,92
			<hr/> 100,00

*) Bei zwei Analysen erhielt Boullay einen kleinen Ueberschuß Wasserstoff, der ihm jedoch gering genug schien, um vernachlässigt werden zu können.

übereinstimmt, und der Formel



entspricht, $C=75,33$ gesetzt.

Die Sättigungscapacität oder das Mischungsgewicht der Ulminsäure ward durch Verbrennung des bei 120° C. im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneten ulminsauren Kupferoxydes *) gefunden, wo sich ergab:

	gefunden	berechnet
Humussäure „	89,5	88,9
Kupferoxyd „	10,5	11,1
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Die Berechnung ist nach der Formel $H^{30} C^{30} O^{16}$ geführt, welche das Mischungsgewicht der Ulminsäure zu 3945,44, oder dem Fünffachen von der wasserfreien Gallussäure ergibt**).

Durch Zerlegung des ulminsauren Silberoxydes

*) Es war erhalten durch Doppelzersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd und ulminsaurem Kali. Letzteres war bereitet worden mit reiner Kalilauge, die über einem Ueberschusse von Ulminsäure bei Ausschluss der Luft 12 Stunden lang in der Hitze erhalten worden; sein Geschmack war nicht mehr alkalisch, sondern schwach bitter.

Das ulminsaure Ammoniak fand Boullay zur Doppelzersetzung nicht wohl anwendbar. Mindestens zeigte sich, dass die Niederschläge, welche dieses Salz in den Blei- und Silberauflösungen hervorbrachte, bloß dann unlöslich wären, wenn sich das Ammoniak im Ueberschusse befand und ein basisches Salz gebildet wurde; dagegen, wenn das ulminsaure Ammoniak durch Sättigen des Ammoniaks mit Ulminsäure erhalten worden war, die Auflösung desselben zwar auch noch das in Ueberschusse angewandte salpetersaure Silber fällte, der durch das Filter abgetriebene Niederschlag aber sich in reinem Wasser auflöste, wenn die Salzflüssigkeit, in deren Mitte er sich gebildet hatte, abgeflossen war. Des Zusatz einer Salzauflösung macht die Verbindung aufs Neue unauflöslich. Boullay vermuthet, es bilde sich hierbei ein ulminsaures Doppelsalz von Ammoniak und Silberoxyd.

**) Nach den Zahlen von Berzelius 3980,304. — Das von

und ulminsäuren Bleioxyd wurde zwar ein hiermit nicht ganz übereinstimmendes Resultat erhalten, indem sich im erstern 71,53 Ulminsäure und 28,57 Silberoxyd, im letztern 73,14 Ulminsäure und 26,86 Bleioxyd fanden, welches mehr einem Mischungsgewichte der Säure 3682,34 ($H^{28} C^{28} O^{14}$) entsprechen würde; allein Boullay selbst ist nicht geneigt, letzteren Analysen großes Zutrauen zu schenken, indem er anführt, daß durch fortgesetztes Auswaschen dieser Salze denselben scheine etwas Ulminsäure entzogen worden zu seyn, da sich die anfangs farblosen Waschwässer derselben zuletzt zu färben anfangen. Das Kupfersalz dagegen wurde vor dem vollständigen Auswaschen getrocknet und nachher erst sein Auswaschen vollendet, wo keine Säureentziehung mehr Statt findet, darauf noch bei $12^{\circ}C$. abermals getrocknet, bevor es der Analyse unterworfen ward.

Folgerungen für die Pflanzenökonomie. — Die schwache Sättigungscapacität ist insofern wichtig, als sie begreiflich macht, wie eine verhältnißmäßig große Quantität dieses schätzbaren Düngemittels den dadurch zu nährenden Pflanzen mittelst einer sehr kleinen Quantität fixen oder flüchtigen, von Zersetzung thierischer Materien herrührenden, Alkalis zugeführt werden kann.

Die ulminsäuren Erdsalze und namentlich das von Kalk scheinen nicht ganz unauflöslich zu seyn, und vermögen überdies lange sich in einem solchen Zustande von Suspension zu erhalten, daß man sie für

Sprengel für das ulminsäure Kupferoxyd gefundene Resultat stimmt mit dem obigen sehr genau überein; denn er fand es aus 88,889 Säure und 11,111 Oxyd bestehend. F.

aufgelöst ansehen sollte, was sie ebenfalls sehr geeignet macht, zur Ernährung der Pflanzen mitzuwirken, um so mehr, da sie nicht so leicht als die ulminsäuren Alkalien durch Regenwasser fortgewaschen zu werden vermögen.

Dies giebt eine Erklärung für die Urbarmachung der Torfmoore (*tourbières*) durch Kalk an die Hand. Derselbe kann hier auf zweierlei Weise wirken; entweder, indem er sich mit der Ulminsäure verbindet und sie von den Materien trennt, womit sie complicirt ist, oder auch, indem er Ammoniak frei macht, welches zu demselben Zwecke wirkt.

Azulminsäure.

Bekanntlich zersetzt sich die Blausäure, in verschlossenen, oder auch nicht gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, in kürzerer oder längerer Zeit, unter Erzeugung eines schwarzen Absatzes, den man bisher nach theoretischen Schlüssen für eine Verbindung von Stickstoff mit Kohle gehalten und mit dem Namen *Stickstoffkohle* bezeichnet hat. Boullay jedoch, der dieses Product einer neuen Untersuchung unterworfen hat, hat Wasserstoff darin gefunden und es ist nach ihm mit der Blausäure aus gleichen Bestandtheilen, aber nach andern Verhältnissen, zusammengesetzt. Weil es sich der Ulminsäure durch Farbe und Auflöslichkeit in Alkalien nähert, aber durch Stickstoffgehalt davon verschieden ist, so giebt er ihm den, aus *Azote* und *Ulmine* zusammengesetzten Namen *Azulminsäure* (*Acide azulmique*). Er verbreitet sich näher über ihre verschiedenen Bildungsweisen, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung, wovon in Folgendem das Hauptsächlichste enthalten ist.

Bildungsweisen der Azulminsäure. — Boullay hat zwar die Azulminsäure näher bloß nach der oben angegebenen Entstehungsweise untersucht, indess scheint sich doch dieselbe noch in vielen andern Fällen, wo Mischungsveränderungen von Cyan oder Blausäure eintreten, erzeugen zu können, und es ist bis auf Weiteres wenigstens höchst wahrscheinlich, daß auch die kohlenähnliche Materie, welche bei Erhitzung des Cyanquecksilbers zurückbleibt, die, welche durch Einwirkung von Ammoniakgas oder Ammoniakflüssigkeit auf Cyan erzeugt wird, die, welche sich bei Selbstersetzung der wässerigen Cyanauflösung absetzt, und die, welche beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Blausäuredampf und Wasserstoffgas sich niederschlägt*); damit identisch ist**).

Boullay sucht ferner nachzuweisen, daß auch das dunkle Pulver, welches bei Auflösung von Guls-eisen in Salpetersäure zurückbleibt, mit der Azulminsäure übereinkommt, und daß sie zu den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Indig und von Kali auf thierischen Leim gehört, über welche Bildungsweisen wir noch zum Schlusse die nähern Data hinzufügen wollen.

*) Das Nähere über diese Bildungsarten, so weit es bekannt ist, kann man in *Fechner's Repert. der organ. Chemie* II. 7, 13, 16, 77, 103 finden. F.

**) Leicht wird jedem der Widerspruch beifallen, in den die Angaben Boullay's mit Johnston's Angabe (in diesem Jahrb. LVI, 341) treten, zufolge welcher die bei Erhitzung des Cyanquecksilbers zurückbleibende Materie mit dem gasförmigen Cyan eine gleiche Zusammensetzung besitzen soll, und allerdings konnte durch Erhitzung vollkommen trockenen Cyanquecksilbers kein wasserstoffhaltendes Product erhalten werden. F.

Bereitung. — Reine Blausäure wird in ganz verschlossenen oder auch etwas Luft zulassenden Gefäßen sich selbst überlassen. In kürzerer oder längerer Zeit (nach Gay-Lussac innerhalb 1 Stunde bis zu 14 Tagen, bei verdünnter Blausäure in noch längerer Zeit) setzt sich die Azulminsäure als eine schwarze schwammige Masse von seidenartigem und gleichsam sammetartigem Reflex, unstreitig von beigemengten Krystallen blausauren Ammoniaks herrührend, und vom Geruche nach letzterem ab, oder bleibt zurück, wenn die Flüssigkeit verdunsten konnte. Durch Zerschneiden spaltet sie sich in Blättern, deren Farbe in durchgelassenem Lichte röthlich braun erscheint. Man reinigt die Azulminsäure von dem ihr beigemengten blausauren Ammoniak durch Erhitzen im Marienbade, oder durch Waschen mit Wasser, welches eine schwach röthliche Farbe, herrührend von Auflösung einer kleinen Quantität Azulminsäure in Ammoniak *) und eine stark alkalische Reaction vermöge des blausauren Ammoniaks annimmt**).

*) Nur Einmal, wo die Zersetzung der reinen Blausäure in einer feuchten Flasche von großer Capacität Statt gefunden hatte, färbte die in kleiner Quantität gebildete Azulminsäure von teigartiger Consistenz, und starkem Ammoniakgeruch beim Trocknen, das Wasser namhaft. Nach dem Trocknen fand kein in Betracht kommende Färbung der Waschflüssigkeit mehr Statt; doch hinterließ sie beim Abdampfen eine kleine Quantität salziger Materie. Der gewaschene braune Rückstand löste sich gänzlich in Kalilauge auf.

**) Durch Säuren wird in dieser Flüssigkeit ein leichter Niederschlag hervorgebracht, ähnlich dem, welcher in der Auflösung von azulminsaurem Ammoniak entsteht; und auch beim Abdampfen der Flüssigkeit fällt die kleine Quantität darin enthaltener färbender Materie (Azulminsäure) nieder, unstreitig, weil das Ammoniak, wodurch ihre Auflösung bewirkt wird, verfliegt.

Eigenschaften der gereinigten Azulminsäure. —

In der Hitze zersetzt sie sich in blansaures Ammoniak, welches sich sublimirt, und bei weiterer Temperaturerhöhung liefert sie ein mit blauer Farbe verbrennliches Gas, was Boullay nach seinem Geruche für Cyangas zu halten geneigt ist, mit einem Rückstande von Kohle.

Wasser und Alkohol bewirken weder in der Kälte noch Hitze eine merkbare Auflösung (wenn nicht Alkalien gegenwärtig sind). Concentrirte Salpetersäure bewirkt schon in der Kälte Auflösung mit schön morgenrother Nüance; Wasser trübt dieselbe. Durch gelindes Abdampfen läßt die Auflösung einen gleichsam pechartigen, wenig im kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslichen, Rückstand, der sich in Alkalien zu einer Flüssigkeit auflöst, in welcher Säuren einen ähnlichen Niederschlag hervorbringen, als in der alkalischen Auflösung des Indigbrauns (nach Buff)*). Noch leichter als in Salpetersäure ist die Azulminsäure in den Auflösungen von *fixen* und *flüchtigen Alkalien* löslich. Die Auflösung hat eine sehr dunkle Färbung, ähnlich der von ulminsaurem Kali, wiewohl viel mehr ins Rothe ziehend. Säuren schlagen daraus ein sehr leichtes rothbraunes Pulver nieder, welches in getrocknetem Zustande keinesweges den Glanz der Ulminsäure zeigt, und fast von der Farbe der Chinesischen Tusche ist. Metallsalze bringen in der alkalischen Auflösung braune Niederschläge unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit hervor.

Zusammensetzung der Azulminsäure. — Die Zu-

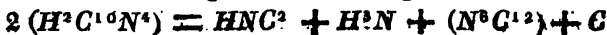
*) Boullay erinnert jedoch, er habe diesen Versuch nicht genug im Grpfsen anstellen können, um die Identität beider Producte zu erweisen.

sammensetzung der Azulminsäure aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff leitet Boullay aus ihren Zersetzungsproducten in der Hitze ab. Durch directe Analysen mittelst Kupferoxyd hat er blos das Verhältniß ihres Kohlenstoffs zum Stickstoff bestimmt. Er wandte dazu den, durch eine Säure in der Auflösung von azulminsaurem Kali gebildeten und gehörig gereinigten Niederschlag an, welcher bei zweimaliger Wiederholung des Versuchs das constante Verhältniß von 2 Vol. Stickstoff gegen 5 Vol. kohlensaures Gas ergab. Berücksichtigt man nun hierbei, daß bei Selbstzeretzung der Blausäure, so viel bekannt ist, neben der Azulminsäure blos noch blausaures Ammoniak entsteht, welche Zersetzung sich am einfachsten durch die Formel:

$6 (HC^2N) = HC^2N + H^3N + H^2C^{10}N^{**})$
repräsentiren läßt, so erhält die Zusammensetzung der Azulminsäure aus:

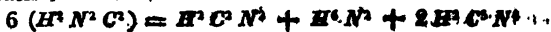
2	Mischungsgewichte	Stickstoff	„	47,64**)
5	—	Kohlenstoff	„	50,67
1	—	Wasserstoff	„	1,69
				100,00

große Wahrscheinlichkeit, und ihre Zersetzung in der Hitze in blausaures Ammoniak, Cyan und Kohle würde sich dann durch folgende Formel repräsentiren lassen:



Bildung der Azulminsäure bei Lösung von Gufsätzen

*) Nach Berzelius:



**) Nach Berzelius würden diese Zahlen seyn:

4	Mischungsgew.	Stickstoff	„	47,289
5	—	Kohlenstoff	„	51,044
1	—	Wasserstoff	„	1,667
				100,000

in Salpetersäure. — In der *Chimie de fer* von Berzelius S. 66 findet sich folgende Angabe: „Nach vollständiger Auflösung des Gufseisens in Salpetersäure bleibt ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in kleiner Menge und mit gelblich-brauner Farbe in kochendem Wasser löslich ist, woraus es beim Erkalten wieder niedersinkt. Dieses Pulver ist unauflöslich in Säuren, aber auflöslich in Alkalien zu einer undurchsichtigen braunen, fast schwarzen, Flüssigkeit, aus der es durch Säuren ohne Veränderung gefällt wird. Getrocknet und an einem Punkte entzündet brennt dieses Pulver wie Zündschwamm und verwandelt sich in eine röthliche Asche. Mit Einem Worte, dieses Pulver hat alle Charaktere des extractiven Princips, welches sich in der Pflanzenerde findet und eins der letzten Products der Fäulniß organischer Körper ist“*).

Wie man sieht, hält *Berzelius* dieses Pulver mit der Ulminsäure für übereinstimmend, deren Entstehung unter diesen Umständen jedoch schwer erklärlich seyn würde. Dieses und der Umstand, daß sich das-

*) *Berzelius* fügt über diese Materie noch Folgendes hinzu: „Es ist bemerkenswerth, daß, wenn das Roheisen Magnesium enthält, fast keine Spur desselben in der Auflösung gefunden wird; sondern der größte Theil desselben geht als Bestandtheil in diese pflanzliche Materie ein und kann nach Verbrennung derselben aus ihrer Asche als *Magnesia* mittelst einer Säure ausgezogen werden. Offenbar bildet sich dieß Princip sowohl auf Kosten des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs im Wasser und des säuernden Princips der Salpetersäure, als vermöge Aufnahme des Magnesiums und Siliciums in denselben unbekannten Verhältnissen, in welchen sich diese Körper in der organischen Natur darbieten.“

Boullay ist geneigt, hierin Verbindungen der Azulminsäure zu sehen, welche den Cyanmetallen und vielleicht Doppelcyanmetallen analog sind.

selbe bloß bei Anwendung der stickstoffhaltigen Salpetersäure, nicht aber der Schwefelsäure und Salzsäure, erzeugt, brachten *Boullay* auf die Vermuthung, es möchte wohl Stickstoff enthalten, was auch der Versuch bestätigte; denn das gut gewaschene und getrocknete Pulver, welches bei Behandlung des Gulemans mit Salpetersäure zurückblieb, lieferte bei Destillation blausaures Ammoniak; seine Auflösung in Alkalien war röthlichbraun, und mehr ähnlich der der Azulminsäure, wovon sie die vornehmsten Charaktere darbot, als der Ulminsäure. Säuren bildeten einen Niederschlag von derselben Farbe darin. Bestimmtere Vergleichen sind nicht angegeben. Eine Analyse dieses Pulvers vorzunehmen, wurde *Boullay* durch die zu kleine Menge verhindert, die er sich davon verschaffen konnte.

Bildung der Azulminsäure bei Wirkung von Salpetersäure auf Indig. — *Boullay* führt an, das durch zersetzende Wirkung der Salpetersäure auf Indig entstehende Indigbraun *Buff's* (s. dieses Jahrb. LI. 54) zeige die meisten Eigenschaften der Azulminsäure und ein ähnliches Verhalten als sie zu Salpetersäure; ohne jedoch weitere Versuche zur Erweisung ihrer völligen Identität hinzuzufügen. Auch vermuthet er, doch ebenfalls ohne sich auf bestimmte Versuche zu stützen, daß wohl den verschiedenen Arten von künstlichem Gerbetoff *Hatchett's* Verbindungen von Azulminsäure mit Salpetersäure zu Grunde liegen möchten.

Bildung von Azulminsäure bei Wirkung von Kali auf thierischen Leim. — *Boullay* löste thierischen Leim in einer concentrirten Kalilauge in der Hitze auf. Nach Entwicklung des Ammoniaks trocknete die Masse aus,

ward teigig, blähte sich auf, und fing an, sich zu schwärzen, in dem Maße, als die Temperatur stieg. Als in diesem Zeitpunkte Wasser in den Tiegel, welcher das Gemeng enthielt, gegossen ward, wurde eine rothe Flüssigkeit, ganz wie eine Auflösung von azulminsaurem Kali, erhalten, welche durch Säuren und Metallsalze unter Erzeugung eben solcher Niederschläge entfärbt wird, wie aus azulminsaurem Kali unter gleichen Verhältnissen erhalten werden. Die Säuren entbinden auch aus der Flüssigkeit Blausäure und Kohlensäure.

Hält man mit der Operation vor oder erst nach dem angegebenen Zeitpunct ein, so färbt die Masse das Wasser nicht. Es bleibt im zweiten Fall ein kohligter Rückstand, aus welchem Säuren ebenfalls Blausäure und Kohlensäure entbinden*).

4. Ueber das Oxamid,

von

Dumas**).

Dumas hat der Acad. roy. des Sc. in der Sitzung am 31. Mai d. J. eine Abhandlung über einen den thierischen Substanzen verwandten Stoff mitgetheilt, den er Oxamid***) nennt.

Man erhält diese neue Substanz durch trockene

*) Auch von der unzerstörbaren Tinte Braconnot's (dieses Jahrb. LV. 367) vermuthet Boullay, sie sey eine Verbindung der Bestandtheile der Azulminsäure mit Schwefel und Kali.

**) Aus dem Journ. de Chim. méd. Jul. 1830. S. 401—405 ff. im Auszuge vom Herausgeber.

***) Aus Oxalis und Ammoniak sprachwidrig zusammengesetzt.

D. H.

Destillation des oxalsauren Ammoniaks. Anfangs entweicht der Wassergehalt desselben und die Krystalle werden trübe, dann schmelzen sie und die Flüssigkeit wirft Blasen, aber bloß an den Stellen, welche unmittelbar dem Einflusse des Feuers unterworfen sind. Diejenigen Portionen, welche in Fluß gerathen, werden rasch zerstört und verschwinden unmittelbar nachher, so daß die Masse scheinbar ihr ursprüngliches Ansehen behält, und recht bei Nahem muß man den Proceß beobachten, um die diluiren Schichten des schmelzenden Salzes wahrzunehmen. Nach Beendigung der Destillation bleiben nur einige Spuren eines sehr leichten kohligen Productes zurück; alles übrige hat sich verflüchtigt. Im Recipienten findet man Wasser, welches stark mit kohlensaurem Ammoniak geschwängert ist, und eine flockige Substanz von schmutzig weißer Farbe, in diesem Wasser suspendirt; der Hals der Retorte enthält gewöhnlich Krystalle von kohlensaurem Ammoniak und außerdem einen dicken Absatz einer Substanz von schmutzig weißer Farbe; diese sowohl, als die im Wasser suspendirte ist das *Oxamid**). Man ver-

*) Bei einer Wiederholung dieses interessanten Versuches, welche Herr *Wach* auf mein Ersuchen unternahm, zeigten sich einige nicht unerhebliche Verschiedenheiten von den Angaben des französischen Chemikers. Der Retorteninhalt verhielt sich während der Operation genau, wie *Dumas* abgibt; nach Beendigung der Destillation blieben aber nicht bloß Spuren einer leichten kohligen Substanz zurück, sondern ein, dem Volumen nach über die Hälfte des angewandten Salzes betragender, aber ungemein zarter und leichter, kohliger, stickstoffhaltiger Rückstand, der sogenannten Stickstoffkohle (*Johnston's* solidem Cyan oder *Boullay's* Azulminsäure) analog. Die Retorte schien mit einem Cyan haltigem Gase erfüllt zu seyn, denn das Absprengen des Retortenhalses begleitete eine ziemlich lebhafte Detonation im Innern der Re-

dünnt das Ganze mit Wasser, filtrirt und wäscht das auf dem Filter fast unlöslich zurückbleibende Oxamid mit vielem Wasser aus.

Dieser Körper erscheint in Gestalt verwirrt krystallisirter Plättchen, oder in Form eines hier und da körnigen Staubes; er ist von gelblichen oder braunen Flecken durchsäet, die von Beimengung einer der *Azulminsäure* analogen Substanz herrührt. Zerrieben und gut ausgewaschen bildet das Oxamid ein schmutzig weißes Pulver, der Harnsäure ähnlich; es hat weder Geruch, noch Geschmack, noch wirkt es auf die Reactionspapiere. Der Wärme ausgesetzt sublimirt es theils in Form undeutlicher Krystalle, theils in Pulverform; wird diese Operation in einer Retorte vorgenommen, so sublimirt ein Theil, während ein anderer zersetzt wird. Kaltes Wasser wirkt fast gar nicht auf das Oxamid; bei einer Temperatur von 100° löst es sich aber darin auf und setzt sich beim Erkalten in Form

torte, unter Entwicklung eines starken Cyangeruches. Die Flüssigkeit im Recipienten, die anfangs wasserklar war, bräunte sich bald an der Luft; neben kohlenanrem Ammoniak (womit die ganzen Wände desselben ausgekleidet waren) und geringen Spuren von Oxamid (welches größtentheils in dem Sublimate des Retortenhalses sich befand, der ebenfalls an der Luft sich bräunte) zeigten Reagentien übrigens einen nicht unbeträchtlichen Blausäuregehalt in derselben. Cyanige Säure liefs sich nicht darin nachweisen, wenigstens schlug Salpetersäure aus der concentrirten Lösung keinen Harnstoff (cyanigsäures Ammoniak eigenthümlicher Art) nieder. Wir wissen indess, dafs die cyanige Säure in Berührung von Wasserdämpfen (durch Bindung von 3 MG. der letztern) sich in kohlen-saures Ammoniak umwandelt. Sollten fortgesetzte Versuche noch einige interessante von Dumas nicht erwähnte Thatsachen darbieten, so wird zu seiner Zeit Bericht darüber erstattet werden. (Vgl. auch hiermit Jahrb. 1828. I. 488.) D. H.

krystallinischer Flocken daraus ab. Kalilösung entbindet bei fortgesetztem Kochen Ammoniak daraus und bildet oxalsaures Kali; 100 Theile Oxamid liefern in dieser Weise behandelt 36 Ammoniak (obwohl es ursprünglich kein Ammoniak enthalten kann) und 82 Oxalsäure. Diese sonderbaren Eigenschaften schliessen das Oxamid, wie man sieht, auf der einen Seite an die bekannten Erscheinungen der Ammoniakbildung bei Behandlung thierischer Substanzen mit Kali, (welche ihrerseits wieder zur Kategorie der gleichfalls bekannten, bei dem Verseifungsproceß und bei der Zerlegung der Naphthen durch kaustisches Kali beobachteten Thatsachen gehören) und auf der andern Seite an die neuen Beobachtungen *Vauquelin's* und *Gay-Lussac's* über die Oxalsäure-Bildung bei Behandlung organischer Substanzen durch Kali, an.

100 Theile des *Oxamid's* bestehen aus:

Kohlenstoff	„	27,08	oder 4 Volume	=	150,66
Stickstoff	„	31,02	„ 2	„	= 177,02
Sauerstoff	„	36,36	„ 2	„	= 200,00
Wasserstoff	„	4,54	„ 4	„	= 25,00
<hr/>					
100,00					552,68

Man kann das *Oxamid* daher nach Belieben als eine Verbindung von Cyan mit Wasser, oder auch als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit einer vom Ammoniak verschiedenen Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung betrachten. Wie dem auch sey, fügt man 2 Volume Wasserdampf hinzu, so entsteht daraus wasserleeres oxalsaures Ammoniak. Viele animalische Substanzen, Eiweiß, Galerte, Faserstoff u. s. w. verhalten sich gegen Kali genau wie das Oxamid, die Harnsäure sehr ähnlich; dasselbe gilt von der

wardings von Liebig entdeckten Hippursäure*). Alle diese Körper haben mit dem Oxamid so charakteristische Eigenschaften gemein, daß sie Gegenstand einer neuen Arbeit des achtbaren französischen Chemikers ausmachen werden.

Correspondenz-Nachrichten und andere vermischte Notizen.

1. *Nachträgliche Bemerkungen über Flechtenroth und Ausdehnung der Körper beim Erstarren,*
vom
Professor Marx in Braunschweig**).

Ich habe mehrere von Herrn Dr. Heeren's Versuchen über das Flechtenroth wiederholt, da er die Güte gehabt hatte, mir von seinen ungemein schönen Präparaten mitzutheilen. Hierbei fand ich etwas, was von ihm unbemerkt geblieben war. Wenn man nämlich auf sein so genanntes *Pseuderythrin* rauchende Salpetersäure gießt, so löst es sich mit *dunkel blutrother* Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser fällt es wieder heraus. Dies scheint mir merkwürdig, da bisher die Röthung nur durch Ammoniak bewirkt worden. In Beziehung auf Entwicklung der rothen Farbe bei den Lichenen durch den Einfluß der Vegetation, müßte gewiß auch belehrend seyn die Untersuchung einer Flechte aus Brasilien, die G. Raddi in seiner Beschreibung brasilischer Pflanzen *Spiloma roseum* nennt und auch davon eine schöne Abbildung giebt in den

*) Poggendorff's Ann. (1829. 11.) XVII. S. 389 ff.

**) Aus einem Schreiben des Hrn. Verfassers vom 24. Juli 1830.

Memor. della Soc. Italiana XVIII. Vol. Fisica. Sie ist groß, hält über 2 Zoll im Durchmesser und ist von prächtig rosenrother Farbe. Auch möchte ich noch an ein verwandtes Gewächs erinnern, das auf den Felsen unserer Gebirge sich häufig findet: es ist die *Conserva* (oder *Byssus*) *Jolithus*, die abwechselnd eine braune und rothe Farbe hat; aber das Auffallendste an ihr ist der starke Veilchen-Geruch, zu gewissen Zeiten ihrer Entwicklung, und eben diesen Geruch zeigt die Erd-Orseille, nachdem das Ammoniak verdunstet ist (Vgl. Scholz Chemie II. 564*).

Ferner habe ich zu bemerken, daß seit Einsendung meines Aufsatzes über Ausdehnung der Körper beim Erstarren, die dort (s. oben S. 10 ff.) aufgeführten Versuche von *Vauquelin* auch mir gelungen sind, d. h. mehrere von den Glaskugeln, die mit krystallisirenden Salzlösungen gefüllt waren, zersprangen nach dem Festwerden derselben. Doch geschah dieses nicht immer, oft erst einige Stunden nachher, und am entschiedensten bei dem von ihm nicht angewandten Salze, dem essigsaurem Natron. In Beziehung auf das schwefelsaure Natron finde ich eine hierher gehörige nicht uninteressante Abhandlung in den *Transact. of the roy. Soc. of Edinb. Vol. XI. No. 7.* von *Th. Graham*. Er fand (übereinstimmend mit den Erfahrungen in Ihrer Zeitschrift B. IX. der ält. H. 1. 2.), daß eine gesättigte Auflösung davon, in eine Flasche gebracht und mit Blase zugebunden, erst dann krystallisire, wenn die Blase durchstoßen wird und Luft Zutritt, die also in die Flüssigkeit dringe und sie dadurch erschüttere. Dann folgert er weiter, daß die Ausdeh-

*) Vgl. auch *Biblioth. univ.* Febr. 1830. S. 230.

nung beim Erstarren (*the expansion of the whole mass when it becomes solid*) einer Ausdehnung des gesammten, festen und flüssigen, Inhalts der Flasche zuzuschreiben sey, welche erfolge durch die plötzliche Freiwerdung der Wärme in dem Momente des Krystallisirens, die beim Glaubersalz bis zu 20° — 30° F. steige. Diese Erklärung, die wenn sie richtig wäre, auch für alle übrigen Fälle zureichen müßte, halte ich jedoch für ungenügend.

2. Ueber ein selbstzündendes Phosphorgemisch,

von

Eduard Benedix in Leipzig.

- | | | |
|---------------|-------------|---|
| 1 | Gewichtsth. | Phosphor |
| 2 | „ | Steinöl (Petroleum) |
| $\frac{1}{4}$ | „ | gelbes Bienenwachs |
| $\frac{1}{4}$ | „ | feines Korkpulver, wie es in geringer Menge von trockenem (nicht geröstetem) Korne mittelst einer feinen Stahlfeile leicht zu erhalten ist, |

bringe man in ein wohlschließendes butterfalsförmiges Gefäß von Messing, mit gleich weitem Cylinder, der bis zur Hälfte oder beliebig fast gänzlich damit erfüllt werden kann; man erwärme den Cylinder sodann bis zum Schmelzen des Phosphors, und arbeite die ganze Masse, während sie erkaltet, wohl durcheinander, so daß der Phosphor auch nach dem Erstarren in der bewirkten Zertheilung verharrten muß. Nach völligem Erkalten schraube man den obern Gefäßboden ab, bringe denselben, nebst dem darin spielenden und vor dem Abschrauben in die Höhe gezogenen Stempel, unter Wasser, setze an dessen Statt schnell einen bereit liegenden undurchlöcheren Stempel auf das geöffnete Gefäß, wodurch solches aufs Neue wohl verschlossen

wird, öffne hierauf ein in dem untern Gefäßsboden angebrachtes, bisher mit einem Messingpfropf verschlossenes, kurzes Abzugsrohr, senke dieses in den offenen kurzen Hals eines Glasfläschchens, drücke mittelst des zweiten Stempels die Masse in das Fläschchen, verkorke dasselbe und bringe das entleerte Gefäß sodann bis zum gelegentlichen Reinigen ebenfalls unter Wasser.

Die also durch Mengung erzeugte Masse besitzt die Eigenschaft, sich in mittlerer Temperatur von $15 - 17^{\circ}$ R. beim Zutritt der Atmosphäre von selbst zu entzünden. Damit benetztes Papier entflammt und brennt, den benetzten Theil niederwärts gehalten, leicht fort. Bei niederer, selbst der strengsten Winter-Temperatur bewirkt ein gelindes Anhauchen sogleich die zum Entzünden erforderliche Erwärmung. Gutes (nicht ängstlich sorgfältiges) Verkorken nach jedesmaligem Oeffnen schützt diese Masse Jahre lang gegen Zersetzung, welche mithin ein bequemes Feuerzeug zum häuslichen Gebrauche darbietet.

Der granulirte, schon für das unbewaffnete Auge von den übrigen Mischungstheilen scharf sich abgränzende, Phosphor in dieser Masse hat eine weißere Farbe angenommen; eine weitere Veränderung aber läßt sich nicht nachweisen. Denn trennt man ihn durch Schmelzen unter warmem, ja selbst durch Schütteln mit kaltem Wasser aus der Mischung, so stellt sich derselbe, mit Verlust seiner ungewöhnlichen Pyrophorescenz, als einfacher Phosphor, nur von etwas weißerer Farbe, wieder her. Die übrige Masse hat keine andere Veränderung erlitten, als daß sie, durch Aufnahme von etwas Phosphor, phosphorescirende Eigenschaften erlangt hat. Man wird diese Erscheinung daher ent-

weder nur durch eine sehr lockere ponderable Verbindung erklären, oder von einer durch Flächenberührung hervorgebrachten elektrischen Spannung herleiten müssen.

Von selbst wird jeder die Vermuthung hegen, daß Wachs und Kork nicht wesentliche, sondern nur ganz indifferente Zusätze sind. In der That dient der Kork nur, die Mengung und die mechanische Zertheilung des Phosphors zu erleichtern, um nachher der Atmosphäre eine zur leichteren Entzündung häufigere Menge von Angriffspuncten darzubieten; das Wachs hat blos den Zweck den Kork geschmeidiger und hierdurch ebenfalls mischungsfähiger zu machen, der Masse mehr Consistenz zu geben und die Flamme vielleicht zu beleben. Für beide Zusätze lassen sich daher mannigfache Surrogate anwenden; man wird jedoch Mühe haben, gleich zweckmäßige zu finden. Beide können indessen auch gänzlich hinwegfallen.

Wäre eine bisher noch unerkannte Phosphorkohlenstoffverbindung Grund dieser Erscheinung, so müßte Wasserstoff oder eine Wasserstoffverbindung ausgeschieden werden. Um Gewißheit zu erlangen, ob vielleicht unbemerkt Gasentwicklung während der Mischung Statt gefunden habe, wandte ich die oben beschriebene Vorrichtung von solchem Umfang an, daß sie mehr als ein Pfund der genannten Masse mit einem Male faßte. Allein auch jetzt zeigte sich während des Mischens nicht die mindeste Gasentwicklung; gleichwohl war das Resultat dasselbe, wie bei dem Versuch im Kleinen.

Es ist nothwendig für solche, welche diesem Gegenstand ihre Aufmerksamkeit widmen wollen, zu be-

merken, daß einige im Handel vorkommende Steinölsorten, namentlich die ganz weissen, meist mit Terpentinöl verfälscht sind. Ein sehr geringer Zusatz dieses letzteren Oeles hebt die Pyrophorescenz dieser Mischung aber gänzlich auf. Dies ist in der That sehr auffallend, da das Terpentinöl dem Steinöle chemisch so nahe steht, wenige Oele so sauerstoffslos sind, wie diese beiden, und kein anderes diese vernichtende Wirkung ausübt*).

Scharfe Oele (?) und saure Salze zersetzen die Masse bald, daher weisses Wachs wegen rückhalten der Bleichmittel, meist nicht anwendbar ist. Weniger zersetzend wirken fette Oele und Alkalien. Vieles im Steinöl aufgelöstes Erdharz macht dasselbe untanglicher, die gewöhnlich darin befindlichen gelb bis mäßig braun färbenden, Antheile aber tauglicher. Man berücksichtige dieselben nur in sofern, als man dafür die Quantität des Wachses um etwas vermindere, die des Oeles und des Korkes dagegen etwas vermehre. Ein zu grosser Zusatz von Korkpulver macht die Masse trockner. Sie zündet dann bei niedriger Temperatur, theilt aber die Entzündung andern Körpern schwieriger mit und wird durch oftmaligen Zutritt atmosphärischer Luft leicht zersetzt. Die Zersetzungsproducte sind allezeit verschiedene Phosphorwasserstoffverbindungen oder entsprechende Hydrate, je nach dem Wassergehalte des Korkes und dem der Atmosphäre.

Eine im Kleinen leicht ausführbare und eben so

*) Weitere Versuche werden wohl erst über die Wahrheit letzterer Behauptung, welche mancherlei (z. B. *Walker's* bekannte Erfahrungen) gegen sich zu haben scheint, entscheiden müssen.

sicher gelingende Bereitungsweise des in Rede stehenden selbstzündenden Phosphorgemisches ist folgende. Man nehme von den angegebenen Bestandtheilen, wenn auch nur nach dem Augenmaße, mit oder ohne Wachs, welches bei Versuchen im Kleinen füglich hinwegbleiben kann, im Ganzen so viel, daß die Gesamtmasse die Größe von ein bis zwei Erbsen erreicht, bringe dieselben in eine etwa einen Zoll lange, eine Linie weite an den einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, lasse darin über einer Lichtflamme den vom Oel- und Korkmenge bedekten Phosphor zergehen, nehme die Röhre vom Lichte, rühre den Inhalt mittelst eines Metalldrahtes schnell durcheinander, wiederhole das Schmelzen und Umrühren, wenn die Zertheilung des Phosphors nicht sogleich hinreichend gelang, verkorkte die Röhre und lasse sie, des guten Erfolgs gewiß, ruhig erkalten. Selten nur wird sich bei diesem, allerdings nur im Kleinen anwendbaren Verfahren, die Oberfläche der Masse mit einem sauren, nach dem Erkalten leicht abzunehmenden, Zersetzungsproduct überziehen, weil der Luftzutritt während des Mischens durch die aufsteigenden Dämpfe abgesperrt wird.

Im August 1880.

3. Ueber Darstellung der Mangansäure und deren Verbindungen mit Schwefelsäure,

vom

Professor H ü n e f e l d in Greifswalde.

Wenn die Mangansäure nach *Unverdorben* aus mineralischem Chamäleon oder mangansaurem Kali mit wenig Vitriolöl abgeschieden wird, so erhält man eine mit Schwefelsäure verunreinigte Säure, die sich leicht

zersetzt, und diese Abscheidungsart gelingt auch nicht immer. Die Mangansäure zersetzt sich ebenfalls leicht, wenn sie nach *Fromherz* durch Schwefelsäure aus mangansaurem Baryt, oder nach *Forchhammer* aus mangansaurem Bleioxyd abgeschieden wird. Die Methode, die Säure durch Kohlensäure aus dem Barytmanganate zu trennen, nach der Angabe von *Fromherz*, wird gewöhnlich gewählt, ist aber auch umständlich. Ausser einigen andern Säuren sollen namentlich Schwefelsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure nicht zersetzend auf die Mangansäure wirken. Bei den zwei ersteren fand ich dies durch eigene Versuche nicht vollkommen bestätigt; die abgeschiedene Säure zersetzt sich ziemlich bald, besonders dann, wenn der mangansaure Baryt freie oder kohlensaure Basis enthält, und durch die Einwirkung auf diese Wärme hinzukommt. Noch leichter geschieht die Zersetzung, wenn mangansaures Kali genommen wird. Auch hat die Mangansäure die Eigenschaft, mit der Schwefelsäure unter gewissen Umständen eine Doppelsäure zu bilden, die sich in Berührung mit Wasser zu Manganoxyd und Schwefelsäure zersetzt. Dagegen scheidet die Phosphorsäure die Mangansäure auf eine so leichte Weise und so ganz ohne Zersetzung derselben ab, dass sie sich ganz vorzüglich zur Darstellung der Mangansäure eignet.

Ich stellte mir zuvörderst mangansauren Baryt durch Braunstein und Barytnitrat dar; die grüne Verbindung wurde mit heissem Wasser gewaschen, sodann mit Phosphorsäure übergossen, wobei ein Ueberschuss derselben vermieden wurde. Die Mangansäure liess sich in dieser Weise als eine concentrirte,

beinahe dickliche Flüssigkeit abscheiden, ohne daß sie irgend eine Zersetzung erlitt; die Trennung durfte selbst durch Erwärmung bis auf $50 - 80^{\circ}$ R. beschleunigt werden. Weder bei dieser Einwirkungsweise, noch wenn mangansaurer Baryt mit trockner Phosphorsäure bis zum Glühen erhitzt wurde, verflüchtigte sich Mangansäure. Dabei muß ich bemerken, daß bei letzterem Versuche die Phosphorsäure im Ueberschusse vorhanden war, ohne welchen sonst die Mangansäure wohl zersetzt worden wäre. Die Mangansäure schmilzt mit der Phosphorsäure zu einer glasartigen Masse zusammen, die unter dem Glühen syringafarben, beim Erkalten rosaroth erscheint, und sich im Wasser wenig oder gar nicht auflöst. Ob dies ganz ohne Zersetzung geschieht, und nicht vielleicht, wenigstens zum Theil, phosphorsaures Manganoxydul gebildet werde, lasse ich dahin gestellt seyn, muß aber erwähnen, daß in einem Falle, wo ich mangansauren Baryt mit überschüssiger Phosphorsäure in einem Kölbchen glühte, in dessen Halse sich etwas Lackmuspapier befand, dieses ganz gebleicht wurde; salzsaure Salze und Salzsäure kamen dabei nicht ins Spiel.

Wurde die, wie oben angegeben, auf nassem Wege abgeschiedene Mangansäure, (die auf Lackmus wirkt, wie *Fromherz* angegeben, so jedoch, daß das Papier an den Rändern beinahe bis zur Entfärbung gebleicht wurde) abgedampft und geprüft, so konnte keine Verunreinigung mit Phosphorsäure wahrgenommen werden. Zur vollkommenen Reinigung gehört aber die Procedur, daß man die in nicht zu starker Sandcapellen-Wärme bis zur Trockne verdampfte Säure 2 bis 3 mal auflöst und wieder eindampft, um allen

phosphorsauren Baryt anzuscheiden, was sich in dieser Weise leicht bewirken läßt. Bei dem ersten Verdampfen der Säure scheiden sich kleine, harte, nach dem Abspülen vollkommen weiße und durchsichtige Krystalle ab, die sich vollkommen wie phosphoraurer Baryt verhielten, die ich jedoch auf das quantitative Verhältniß nicht untersucht habe.

Diese Mangansäure lieferte, langsam abgedampft, eine bräunlichrothe, an einigen Stellen krystallinisch strahlige Masse, die auch hin und wieder metallischen Glanz, nach Art des Indigo's, zeigte; ausgebildete Krystalle konnte ich aber nicht erhalten. Die eingetrocknete Mangansäure löste sich im Wasser mit ihrer früheren schönen Farbe wieder auf. Hervorzuheben ist die Farbenverschiedenheit der Mangansäure nach ihrem verschiedenen Cohäsionszustande. Die in eben angegebener Weise eingetrocknete Mangansäure giebt ein bräunlich schwarzes oder auch bräunlich graues Pulver; wird dieses mit einem Zahn auf Papier verbreitet, gedrückt und gerieben, so kommt die schöne Farbe der Mangansäure zum Vorschein. Diefes findet auch Statt mit dem langsam eingetrockneten rothen mangansauren Kali.

Die Mangansäure ist mit trockener Schwefelsäure verdampfbar, und wenn letztere Eigenschaft schon früher der Mangansäure für sich und unter gewissen Umständen zugeschrieben worden, so war diese wohl in der Verunreinigung mit Schwefelsäure begründet. Sie ist mit letzterer zu einem hellcarmoisinrothen Dampfe sublimirbar, welcher sich in schönen, dunkelcarmoisinrothen Nadeln an dem kalten Theile des Glasgefäßes anlegt; durch stärkeres Erhitzen wird der

Anflug grün. Diesen Versuch stellte ich so an, daß ich die bis zur Trockene abgedampfte Mangansäure in einem Kölbchen zuerst mit wasserloser Schwefelsäure sehr gelinde erhitze, um sie zu vereinigen, und dann auf die heiße Sandcapelle brachte, wo dann bald jene Verflüchtigung eintrat. Ich war so glücklich, dieses schöne Phänomen in zwei Fällen ausgezeichnet gut beobachten zu können. Nachdem aber das Glas der vorrätigen entwässerten Schwefelsäure mehrmals geöffnet, und die Schwefelsäure also feucht geworden war, konnte ich den rothen Dampf nicht mehr erzeugen.

Der rothe, in Nadeln krystallisirte Anflug ist eine Doppelsäure, die durch Wasser, wahrscheinlich aber mehr durch die dabei eintretende Erhitzung, zersetzt wird in Manganoxyd und Schwefelsäure. Die Doppelsäure scheint der schwefelsauren Molybdänsäure und schwefelsauren Chromsäure analog zu seyn; ich konnte davon nur wenig untersuchen, und darf es nur als eine vorläufige Bestimmung, nach einer damit vorgenommenen Analyse, aussprechen, daß die rothe Verbindung, aus gleichen Mischungsgewichten bestehend, der sauren, die grüne, nicht flüchtige, aber der basischen schwefelsauren Molybdänsäure entspreche.

Ich hatte Gelegenheit noch folgende Bemerkungen über diesen Punct zu machen. Die Mangansäure schmilzt unter gewissen Verhältnissen mit der wasserleeren Schwefelsäure zu einer violetten Flüssigkeit zusammen, wenn sie mit einander erhitzt werden, die bei stärkerem Erhitzen grün wird. Wird diese grüne Masse, welche nicht flüchtig ist, mit Wasser übergossen, so entsteht sogleich eine Zersetzung, die Flüssig-

keit wird schwach roth, von noch unzersetzter Mangansäure, und setzt Manganoxyd ab. In einem andern Fall entstand noch ein in der Hitze weißlicher Rückstand, der beim Erkalten sich schwach roth färbte, was wohl von der Zersetzung der Mangansäure bis zur Salzbasis herrührte. Da ich keine trockne Schwefelsäure mehr hatte, versuchte ich die Doppelsäure dadurch zu erhalten, daß ich die Dämpfe der rauchenden Schwefelsäure durch mangansaures Kali, mangansauren Baryt oder Mangansäure hindurch leitete, und das Ganze endlich gelind erhitzte; allein auf diese Weise liefs sich die Doppelsäure nicht darstellen. Späterhin gelang es mir durch Erhitzung von mangansaurem Baryt mit fester Schwefelsäure den schönen Dunst der Doppelsäure zu erhalten.

Wenn auch aus dem Vorstehenden erhellt, daß die schon früher beobachtete Verflüchtigung der Mangansäure in rothen Dämpfen, wenn das Chamäleon mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, in der Entstehung einer flüchtigen rothen Doppelsäure begründet ist, so sind doch die Umstände noch genauer zu ermitteln, unter welchen deren Bildung am leichtesten geschieht. Die von mir angewandte Schwefelsäure hatte schon eine Zeit lang gestanden, und das Gefäß war, Behufs meiner Vorlesungen, wohl 2 bis 3 mal geöffnet worden; sie enthielt eisartige Schwefelsäure und war vielleicht größtentheils in dieselbe umgewandelt. Ich möchte daher noch nicht mit Bestimmtheit behaupten, daß die Schwefelsäure, bis zur asbestartigen Masse entwässert, zu diesem Experiment angewandt werden müsse, vielmehr dürfte die Dop-

peksäure vielleicht einen bestimmten Antheil Wasser nöthig haben.

Die Mangansäure giebt mit der Auflösung des ätzenden Kalis eine grüne Auflösung ohne alle Gasentwicklung, mit mehr Mangansäure erhält man eine rothe. Die Existenz einer von *Forchhammer* vermuteten manganigen Säure konnte ich durchaus nicht auffinden.

Wird nach Fuselöl riechender Brantwein mit Mangansäure oder mangansaurem Kali versetzt und eine Zeit lang, etwa 2 Tage, mit diesen in Berührung gelassen, so verschwindet der Fuselgeruch gänzlich und die Destillation giebt einen rein riechenden Brantwein. Die Entfuselung scheint hier auf Oxydation des Fuselöls zu beruhen, welches früher durch die Mangansäure als der Weingeist zersetzt zu werden scheint.

4. Notiz über das Ptyalin oder den Speichelstoff des Menschen,

von

D e m s e l b e n.

Ich hatte Gelegenheit (durch Operation einer Ranula, welche der verewigte Prof. *W. Sprengel* hier verrichtet hatte) eine gute Quantität Ptyalin darzustellen. Von der damit vorgenommenen Prüfung will ich nun das hervorheben, daß das Ptyalin nicht durch Gerbestoff und Sublimat gefällt wird, übereinstimmend mit *Berzelius's* Angaben, aber im Gegensatze dessen, was *Pfaff* bemerkte. Die salpetersaure Silberlösung brachte in der Lösung des Ptyalins keine Fällung oder Trübung hervor, färbte jedoch dieselbe fast augenblicklich schmutzig rosenfarben, welche Färbung sich nach längerer Zeit verdunkelte.

Literarischer Anhang.

I. *Gelehrte Gesellschaften.*

1. *Société Géologique de France.*

Règlement Constitutif.

Séance du 17 Mars 1830.

Art. I. La Société prend le titre de *Société Géologique de France.*

Art. II. Son objet est de concourir à l'avancement de la Géologie en général et particulièrement de faire connaître le sol de la France, tant en lui-même que dans ses rapports avec les arts industriels et l'agriculture.

Art. III. Le nombre des Membres de la Société est illimité.

Les Français et les étrangers peuvent également en faire partie.

Il n'existe aucune distinction entre les Membres.

Art. IV. L'administration de la Société est confiée à un Bureau et à un conseil, dont le Bureau fait essentiellement partie.

Art. V. Le Bureau est composé

D'un Président,

De quatre Vice-Présidents,

De deux Secrétaires,

De deux Vice-Secrétaires,

D'un Trésorier.

D'un Archiviste.

Art. VI. Le Président et les Vice-Présidents sont élus pour une année,

Les Secrétaires et Vice-Secrétaires pour deux ans.

Le Trésorier pour trois ans,

L'Archiviste pour quatre ans.

Art. VII. Aucun fonctionnaire n'est immédiatement rééligible dans les mêmes fonctions.

Art. VIII. Le Conseil est formé de douze Membres, dont quatre sont remplacés chaque année.

Art. IX. Les Membres du Conseil et ceux du Bureau, sauf le Président, sont élus à la majorité absolue.

Leurs fonctions sont gratuites.

Art. X. Le Président est choisi à la pluralité, parmi les quatre Vice-Présidents de l'année précédente;

Tous les Membres sont appelés à participer à son élection, directement ou par correspondance.

Art. XI. La Société tient ses séances habituelles à Paris, de novembre à juillet.

Art. XII. Chaque année, de juillet à novembre, la Société tiendra une ou plusieurs séances extraordinaires sur un des points de la France qui aura été préalablement déterminé.

Un Bureau sera spécialement organisé par les Membres présents à ces réunions.

Art. XIII. La Société contribue aux progrès de la Géologie par des publications et par des encouragements.

Art. XIV. Un *Bulletin* périodique des travaux de la Société est délivré gratuitement à chaque Membre.

Art. XV. La Société forme une bibliothèque et des collections.

Art. XVI. Les dons faits à la Société sont inscrits au Bulletin de ses séances avec le nom des donateurs.

Art. XVII. Chaque Membre paie 1) un droit d'entrée, 2) une cotisation annuelle.

Le droit d'entrée est fixé à la somme de 20 francs.

Ce droit pourra être augmenté par la suite, mais seulement pour les Membres à élire.

La cotisation annuelle est invariablement fixée à 30 francs.

La cotisation annuelle peut, au choix de chaque Membre, être remplacée par une somme de 300 francs une fois payée.

Art. XVIII. La Société réglera annuellement le budget de ses dépenses.

Dans la première séance de chaque année, le compte détaillé des recettes et dépenses de l'année sera soumis à l'approbation de la Société.

Ce compte sera publié dans le *Bulletin*.

Art. XIX. En cas de dissolution, tous les Membres de la Société sont appelés à décider sur la destination qui sera donnée à ses propriétés.

Composition du Bureau.

Séance du 28 Mai 1830.

Président M. CORDIER.

Vice-Présidents { „ ALEXANDRE BRONGNIART.
„ BROCHANT DE VILLIERS.
„ DE BLAINVILLE.

Secrétaires { „ CONSTANT PREVOST.
„ AMI BOUÉ.
„ ELIE DE BEAUMONT.

Vice-Secrétaires { „ JULES DESNOYERS.
„ DUFRENOY.

Trésorier „ HARDUIN MICHELIN.

Archiviste „ FÉLIX DE ROISSY.

Membres du Conseil:

Séance du 11 Juin 1830.

M. DE BONNARD.

„ COQUEBERT DE MONTBERT.

„ DELAFOSSE.

„ DESHAYES.

„ DUPERREY.

„ DE FERUSSAC.

M. HÉRICART DE TRURY.

„ HUOT.

„ DE LAJONKAIRE.

„ PASSY.

„ REGLEY.

„ WÄLFERDIN.

Unterzeichneter ist von der Geologischen Gesellschaft Frankreichs beauftragt, dem Vorstehenden Folgendes zur Erläuterung hinzuzufügen.

1. Die Gesellschaft hat darum obigen Namen gewählt, weil ihr Hauptsitz in Frankreich ist.

2. Die Gesellschaft hat keine Ehrenmitglieder, Correspondenten u. s. w., sondern nur wirkliche Mitglieder, von allen Ständen und aus allen Ländern, die zur Beförderung der Wissenschaft ein kleines Opfer bringen wollen.

3. Alle Mitglieder haben dieselben Rechte, so daß jedes derselben künftig Vorschläge zu Veränderungen u. s. w. einsenden oder einreichen kann, wenn solche dem Geiste der Gesellschaft entsprechen.

4. Jedes Mitglied erhält ein Diplom.

5. Mit diesem Monat (Juli) beginnt das erste Jahr der Gesellschaft; daher dieses Mal nicht 50, sondern nur 35 Franken zu bezahlen sind. Im künftigen Jahre beträgt der Betrag 30 Franken u. s. w. Man bezahlt halbjährig.

6. Das Protokoll der Sitzungen bildet den Inhalt von dem den Mitgliedern monatlich gratis zuzustellenden und im Juli zuerst erscheinenden Bulletin. Einnahme, Ausgabe, Aufnahme von Mitgliedern, Anzeige von empfangenen Büchern und Briefen, Hauptresultate der Vorlesungen und der eingeleiteten Discussionen über im Voraus bestimmte und in allgemeiner Sitzung geprüfte, wissenschaftliche Fragen, werden Gegenstände des Inhalts seyn.

7. Die Gesellschaft wird im Stande seyn, die von ihr herauszugebenden Abhandlungen mit schön gestochenen und colorirten geologischen Charten und Profilen auszustatten. Die Mitglieder werden daher für das von ihnen zu entrichtende Eintrittsgeld und die zu zahlenden Beiträge das Vergnügen haben, Abhandlungen, deren Herausgabe einen großen, von Einzelnen schwer zu bestreitenden Aufwand erfordert, schnell erscheinen zu sehen.

8. Diese Abhandlungen werden in Quart unverzüglich einzeln gedruckt, jedoch mit zweifacher Pagnation, wovon die

eine sich auf den Band der Sammlung, die andere auf die Abhandlung bezieht. Auf diese Weise wird keine Zeit verloren, welches sonst gewöhnlich ist, wenn die Vollendung eines Bandes abgewartet wird.

9. Es werden nur Abhandlungen von Mitgliedern gedruckt, und diese erhalten dieselben zu einem bestimmten Preise, welcher niedriger als der Ladenpreis ist.

10. Es werden Abhandlungen in allen Sprachen angenommen. Wenn eine Abhandlung von der Gesellschaft für interessant gehalten wird, so erfolgt sogleich die Uebersetzung und der Druck.

11. Durch die Sammlungen der Gesellschaft und ihre Agenten werden die Mitglieder Bestimmungen von Petrefacten, Aufschlüsse über einzelne geologische Gegenstände, Localitäten u. s. w. erlangen können.

12. Im Sommer werden nicht nur in Frankreich, sondern auch in anderen Ländern geologische Zusammenkünfte Statt finden. Diese Bestimmung fehlt im *Règlement constitutif*, weil bei Abfassung desselben die Anzahl der eingetretenen, auswärtigen Mitglieder noch zu gering war, sie wird aber im *Règlement administratif* erfolgen.

Göttingen den 19. Jul. 1830.

J. Fr. L. Hausmann.

2. *Auszüge aus den Verhandlungen der Pariser Akademie.*

Nachtrag zu den Verhandlungen im Monat Mai*).

Herr *de Saussure* übersandte eine Arbeit über die Schwankungen des Kohlensäure-Gehaltes in der Atmosphäre. Aus seinen Beobachtungen geht hervor:

1. Die Quantität der atmosphärischen Kohlensäure ist während des Tages gröfser in der Stadt als auf dem Lande.

2. Die Schwankungen dieses Gases hinsichtlich der Jahreszeiten verhalten sich auf beiden Stationen gleich.

3. Die Kohlensäure nimmt unter dem Einflusse der Nacht mehr zu auf dem Lande als in der Stadt.

4. Die Luft über dem Genfersee enthält weniger Kohlensäure als die über dem Erdboden zu Genf.

5. Die tägliche (*diurne*) Kohlensäuremenge in der Ebene auf freiem Felde (*dans la plaine, à rase campagne*) wird gewöhnlich durch die Wirkung des Windes vermehrt, aber diese Zunahme ist zu klein, um anders geschätzt werden zu können, als durch ein Mittel aus mehreren Beobachtungen.

*) Entlehnt aus der *Biblioth. phys.-écon. etc. par Bory de St. Vincent et Julia de Fontenelle* Jul. 1830. 8, 65 ff.

Die Schwankungen, welche der Verfasser im Kohlensäuregehalte der Atmosphäre auf freiem Felde beobachtete, hängen von zwei Hauptsachen ab:

1. Von der entgegengesetzten Veränderung in der Nacht und am Tage, oder in der Dunkelheit, welche die Kohlensäure vermehrt, und im Lichte, welches sie vermindert.

2. Von den Veränderungen, welche der Erdboden erleidet, nämlich durch Nässe, welche das Gas der Atmosphäre entzieht, oder durch Trockenheit, welche es entwickelt.

3. Die oberen Schichten der atmosphärischen Luft enthalten mehr Kohlensäure als die unteren.

4. Die Schwankungen dieses Gases, welche durch die entgegengesetzte Wirkung der Nacht und des Tages hervorgebracht werden, sind in den oberen Schichten nur wenig merkbar; viel stärker scheinen diese an der minder raschen Schwankung Theil zu nehmen; welche von einer allgemeinen Durchnässung des Erdbodens in den unteren Schichten bewirkt werden.

5. Ein heftiger Wind vermehrt gewöhnlich am Tage den Kohlensäuregehalt in den unteren Schichten der Atmosphäre, während er ganz oder theilweis in diesen Schichten die Vermehrung aufhebt, welche bei ruhigem Wetter unter dem Einflusse der Nacht Statt findet.

Sitzung am 12. Jul. 1830*).

Herr *Arago* verlas das Programm der Commission, welche beauftragt ist einen Gegenstand zur mathematischen Preisfrage für das Jahr 1832 vorzuschlagen.

Die Commission verlangt eine Erklärung der Hagelbildung in den höheren Regionen der Atmosphäre. Sie glaubt, daß die neueren Fortschritte der Physik die Mittel darbieten werden von dem fraglichen Phänomen eine genauere Theorie zu liefern, als die, welche bisher aufgestellt wurden. Die Akademie verlangt, daß diese Theorie auf positive, so viel als möglich in der Region selbst, in welcher sich der Hagel bildet, angestellte Versuche begründet werden möge.

Herr *Arago* machte der Akademie verschiedene auf Arbeiten mehrerer auswärtiger Mitglieder bezügliche Mittheilungen.

Die erste hatte die Bestimmung verschiedener Punkte im Hochlande Peru's; welche von Herrn *Pentland* in den Jahren 1826 und 1827 ausgeführt worden, zum Gegenstande.

Die zweite Mittheilung des Herrn *Arago* bezog sich auf von Herrn *Ketler* angestellte magnetische Beobachtungen. Der Verfasser hat sich vorgenommen, die Zunahme der magnetischen Intensität zu studiren, welche eine Nadel erhält, die mittelst wiederholten Streichens magnetisirt wird. Er hat das Gesetz dieser Zunahme durch eine Exponential-Formel ausgedrückt, welche dieselbe als Function der Strichzahl angiebt. Herr *Ketler* hat beobachtet, daß man, nach künstlicher Umkehrung der Pole einer Magnetenadel, an derselben jederzeit geringere magnetische Intensität wahrnehme als vor dieser Operation, und daß diese Abnahme bei einer Reihe auf einanderfolgender Operationen ähnlicher Art immer fortschreite bis zu einer gewissen bestimmten Grenze, jenseit welcher diese Kraftverminderung aufhöre meßbar zu seyn.

*) Le Globe 1830, No. 149, S. 595.

Zur Meteorologie.

1. Ueber den Samum,

von

L. F. Kämtz*).

Es ist begreiflich, daß die Luft aus verschiedenen Gegenden nicht dieselben Eigenschaften hat. Winde, welche bei uns aus Westen, also vom atlantischen Meere, kommen, sind weit feuchter, als die vom trockenen Continente kommenden östlichen Winde. Luftmassen, welche von beschneiten Gebirgen herabkommen, werden nothwendig die Temperatur deprimiren, während das Thermometer bei den von stark erhitzten Flächen kommenden Winden steigt. Wenn daher auf sandigen vegetationsleeren Ebenen Winde wehen, so werden diese einen bedeutenden Wärmegrad haben. Das Gefühl, welches diese Winde erzeugen, ist nach den Bemerkungen des Dr. Oudney sehr ungleich, je nachdem man schwitzt oder trocken ist; im ersteren Fall erzeugen sie eine angenehme Kühlung, im zweiten eine große Hitze**). Da jedoch auf den trockenen Wüsten das aus dem Körper als Schweiß abgesonderte Wasser sogleich verschwindet, nachdem es ausgeschieden wurde, so wird der Körper fast stets trocken seyn,

*) Ein Bruchstück aus dessen (unter der Presse befindlichem) „Lehrbuch der Meteorologie“ Bd. I. (Halle bei Schwetske 1830. 8.)

**) Oudney in Denham Narrative S. LXI.
Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. B. 3. H. 2. (N. R. B. 30. H. 2.)

der Mensch also eine grössere oder geringere Hitze empfinden. Die Wüsten von Asien und Africa sind durch solche Winde berührt; es würde die bloße Erwähnung derselben genügen, wofern von ihnen nicht mancherlei unrichtige Thatsachen erzählt würden, weshalb ich dieselben etwas ausführlicher betrachten will.

In Arabien, Persien und den meisten Gegenden des Orientes heisst dieser heisse Wind *Samum*, *Simum*, *Senum*, genauer *bahd-Samum*, giftiger Wind, von dem arabischen *Samma*, jemanden vergiften*); doch bedeutet dieses Zeitwort, nach einer Mittheilung des Herrn Dr. Schott hierselbst, auch *heiss seyn*. Zuweilen führt dieser Wind den Namen *Samiel*, welchen *Volney* von *Chamyelé* (französ. Aussprache) ableitet, weil dieser Wind den Türken aus dem Lande Cham (Syrien) zukommt**), während *Chardin* diesen Namen wohl richtiger von dem türkischen *Yel* (Wind) und dem arabischen auch von den Türken recipirten Worte *Sam*, Gift, ableiten, worin ihm auch *Langlès* (l. l.) beistimmt. In Aegypten führt dieser Wind den Namen *Chamsin****), fünfzig, weil er sich vorzugsweise während einer Zeit von 50 Tagen, besonders vom 29. April bis zum 18. Jun. zu zeigen pflegt†). Die fünfzig Tage, in welchen dieser Wind wehen soll, werden nicht bei allen Reisenden gleich angegeben; man findet öfters erwähnt, daß sie 25 Tage vor dem Frühlingsäquinoc-

*) *Langlès* zu *Chardin Voyages* III. 286.

**) *Volney Voyage* I. 55.

***) Engländer und Franzosen, welche *Ch* wie *sch* aussprechen, schreiben *Khamseen* und *Khamsin*.

†) *Burckhardt Nubia* S. 362. — *Belzoni Narrative* S. 195.

tum anfangen, 25 Tage nach diesem aufhören soll. Wahrscheinlich aber bezeichnet dieser Ausdruck zugleich die Jahreszeit, in welcher dieser Wind weht, und diese möchte wohl mehr mit den eben gegebenen Zeitzusammenfallen, indem alsdann die Wärme schnell zunimmt, der Nil noch fortsinkt, bis er endlich nach der Mitte des Juni zu steigen beginnt, worauf neues Leben erwacht. Offenbar muß in dieser Zeit die Hitze der Vegetation am schädlichsten seyn, der *Typhon* der westlichen Wüste nach der altägyptischen Mythologie, (denn *Chamsin* und *Typhon* möchten wohl identisch seyn, auch waren westlich von den Haupttempeln die kleineren *Typhonien*) erhält dann das Uebergewicht über die fruchtbringende *Isis*; voll gesättigt, mit dickem Bauche, kämpft er gegen die auf der Lotusblume sitzende *Isis* oder zerschneidet mit der Scheere die Aehren*). Da wir bei den jetzigen Copten noch viele Gebräuche der alten Aegypter finden, so ist es möglich, daß sich eine dunkle Vorstellung des alten Typhondienstes erhalten habe, und daß man auch jetzt die Jahreszeit, in welcher *Typhon* am mächtigsten war, durch die Zeit ihrer Dauer bezeichnet.

Da sich dieser Wind auch im westlichen Theile der Sahara, wegen gleicher Beschaffenheit des Bodens, zeigt, so ist es wahrscheinlich, daß ihm auch die Neger einen Namen in ihrer Sprache geben werden. Sie nennen ihn *Harmattan*, was nach *Dobson***) eine Corruption aus *Aherramantah* ist. Dieser Ausdruck ist

*) Relief in Tentyra und Apollinopolis magna in *Dénon's Atlas* pl. 116 No. 8 und 6, in *Hermonthis* ib. pl. 120. No. 4 und an anderen Orten.

**) *Philos. Trans.* 1781. S. 56.

zusammengesetzt aus *Aherraman*, wehen, und *tah*, Talg, weil sich die Neger um die Zeit, wo dieser Wind weht, den Körper mit Fett einreiben, damit ihre Haut nicht springe. Gewöhnlich werden Samum und Harmattan in den Lehrbüchern als völlig verschiedene Phänomene angeführt, aber schon *Golberry* bemerkt mit Recht, daß beide völlig identisch seyen*), und *Mungo Park*, welcher mehrere Monate zu Sibidula auf der Mandingoterrasse, also bei Negern, verweilte, nennt diese Winde in der Negersprache geradezu *Harmattan**)*.

Von den verschiedenen Benennungen dieses Windes ist *Samum* die gewöhnlichste; dieser Ausdruck kann sowohl *heissen* als *giftigen* Wind bedeuten, und diese Zweideutigkeit scheint europäische Reisende sowohl, als Naturforscher, zu manchen Irrthümern verführt zu haben***). Sie hielten sich dabei zu strenge

*) *Golberry* Fragmens I. 228.

**) *Mungo Park* travels S. 258.

***) Nach einer Mittheilung des Dr. *Schott* treffen wir in den meisten Dialecten des semitischen Sprachstammes eine Menge von Ausdrücken, welche zugleich *giftig* und *heiss* bedeuten. Ueberhaupt sind die Orientalen sehr freigebig mit dem Ausdrucke Gift, indem sie damit Alles bezeichnen, was ihnen auf irgend eine Art unangenehm ist. Unter vielen Beispielen, welche mir bekannt sind, will ich eins anführen, welches *Malcolm* (*history of Persia* I. 16. Anm.) erzählt, welches das Gesagte ganz bestätigt. Der König *Jemshed* von Persien war ein großer Freund von Weintrauben; um sie länger zu erhalten, that er mehrere in ein Gefäß. Nach einiger Zeit wurde dieses geöffnet, die Trauben waren in Gährung übergegangen, der Saft schmeckte so sauer, daß der König ihn für Gift hielt. Er füllte damit mehrere Gefäße, schrieb auf jedes „Gift“ und stellte sie in sein Zimmer. Eine seiner Frauen litt um diese Zeit sehr an Kopfschmerzen; aus Lebensüberdruß leerte sie den Inhalt eines dieser

an die Bedeutung Gift und suchten daher ein Phänomen zu erklären, welches entweder gar nicht, oder doch nicht in der Art existirt, wie die meisten Reisenden berichten. Es scheint mir daher zweckmässig, bei diesem Phänomen, einiges über das Local voraufzuschicken, in welchem es sich zeigt, und über die Quellen, aus denen unsere Nachrichten entnommen sind.

Diese Winde zeigen sich in den Wüsten in ihrer größten Stärke. Wenn sie auch in Ober-Aegypten öfters bemerkt werden, so ist das Nilthal so schmal, daß es auf die Erscheinungen der Atmosphäre nur einen geringen Einfluß hat, so daß der Wüstencharakter stets vorherrschend bleibt. In den Wüsten werden an isolirten Brunnen einzelne Beduinenstämme, welche entweder sichere Führer der Caravanen sind, oder diese im Falle der Uebermacht berauben. Diese Beduinen, welche meistens nur eine kärgliche Existenz führen, suchen einen jeden ansässigen Bewohner der Nachbarschaft von einer Reise zu ihren Wohnplätzen abzuhalten, fürchtend, der Mangel an Lebensmitteln möchte dann größer werden, oder es möchte als Lüge erscheinen, daß die Zahl streitbarer Männer, aus denen ihr Stamm bestehen soll, so groß sey, als sie angeben*). Daher erzählen sie den Bewohnern des Landes so viel von den Gefahren der Wüste. Auf der an-

Gefäße aus. Inzwischen war der Saft in Wein übergegangen; sie schlief darnach ein und wachte sehr gestärkt auf. Sie wiederholte den Versuch so oft, bis alles Gift ausgetrunken war; der König davon benachrichtigt, ließ nun eine große Menge Wein verfertigen, welchen er mit seinem Hofe trank und noch jetzt heißt der Wein bei den Persern *zher-e-khoosh* (englische Aussprache) „das angenehme Gift.“

*) E. Rüppell's Reisen S. 201.

deren Seite ist der Caravanenhandel in vielen Gegenden fast ausschliesslich in den Händen gewisser Familien; diese wollen nur sich bereichern, suchen einen jeden von der Reise durch die Wüste abzuhalten und mahlen daher die Bilder der Beduinen noch greller aus. Dafs nicht blos Unterschied der Religion eine Ursache der Schwierigkeiten war, welche *Hornemann*, *Denham* und andere bei ihrer Reise durch die Wüste fanden, geht aus den Erzählungen von *Burckhardt* hervor. Obgleich er allgemein für einen Araber gehalten wurde, hatte er doch mit den grössten Hindernissen zu kämpfen, als er von Assuan nach Schendy durch die Nubische Wüste reiste; die Kauflente wollten ihn zurücklassen, und nur dadurch rettete er sich vor dem Untergange, dafs er das Zutrauen von den die Caravane führenden Beduinen gewann, welche sich seiner in der Folge bei jeder Gelegenheit annahmen. Daher dürfen wir uns nicht wundern, dafs europäische Reisende, welche von ferne nur den Horizont der Wüste sahen, uns nach den Berichten der Beduinen so vieles von den Gefahren dieser Reise und namentlich von den heissen Winden erzählen; sie berichteten nur getreu, was ihnen mitgetheilt war. Aber so wie der krickende Kaufmann, welcher jede Waare mit Schaden verkauft, nur dem Kennér die Grösse seines Gewinnes mittheilt: so gestehen auch die Beduinen nur demjenigen, welcher die Wüste durch eigene Anschauung kennt, die Unwahrheit ihrer Erzählungen*). Und überhaupt scheint es eine allgemeine Sitte zu seyn, Reisende durch die Gefahren des Samums von der Fortsetzung ihres Weges abzuschrecken. Als *Salt*

*) *Burckhardt* Nubia S. 204.

nach Habesch wollte, suchte ihn der Nagib von Arkeko auf jede Weise von der Reise abzuhalten; als aber alle Bemühungen vergeblich waren, sagte er endlich: der Weg sey außerordentlich schlecht, es wütheten die Samums und täglich stürzten viele Menschen*). Erzählen aber schon die Beduinen und Kaufleute ihren eigenen Stamm- und Glaubensgenossen viele Unwahrheiten, so machen sie sich noch weniger ein Gewissen daraus, dasselbe bei Europäern zu thun. Gewöhnlich führen diese ein Tagebuch, aber stets ist dieses den Beduinen unangenehm. Burckhardt, welcher seine Bemerkungen heimlich aufschrieb, entging nur dadurch Beleidigungen, daß er den Beduinen, welche ihn bei dieser Arbeit überraschten, erzählte, er schreibe Gebete für den glücklichen Fortgang der Reise auf. Fragen also Europäer nach den Eigenthümlichkeiten des Landes, so antworten die Araber entweder nur ungern, oder sie sagen Unwahrheiten.

Fast alle Nachrichten von *Augenzeugen* stimmen darin überein, daß zur Zeit des Samums sehr viel Sand und Staub in der Atmosphäre schwebt und diese dadurch verdunkelt werde. Dieses ist eben so der Fall in der Nubischen Wüste**), als in Aegypten***) und bei Tor am rothen Meere†), an der Küste von Guinea††) und am Senegal†††). Daß in einer Sandwüste bei jedem Winde sehr viel Sand und Staub in die Höhe gehoben wird, bedarf wohl kaum eines Beweises. Das

*) *Valentia's Reise* II. 362.

**) *Bruce's Reisen* IV. 558.

***) *Dénon Voyage* S. 179. — *Belzoni Narrative* S. 195.

†) *Rüppell's Reisen* S. 185.

††) *Dobson in Philos. Trans.* 1781. S. 47.

†††) *Schotte bei Winterbottom Nachrichten* S. 58.

Vorrücken der Sahara gegen das Nilthal, die Verkleinerung der Oasen, das seit 2000 Jahren erfolgte Verschwinden mehrerer Flüsse am Südrande des Atlas, das Zurückdrängen des Senegal nach Süden, die jährliche etwa 15 Fuß betragende, Ausbreitung der Sahara ins atlantische Meer und die gewaltige Untiefe in dieser Gegend, die Verschüttung von Palmyra — sind eben so bekannte Thatfachen, als das Niedersinken von Sand auf Schiffen, welche in bedeutender Entfernung von Africa über das atlantische Meer fahren. Wenn aber, bei windstillem Wetter und dem stets heitern Himmel, der Boden von der fast vertical stehenden Sonne stark erhitzt wird, so reißen die aufsteigenden Luftströme feine Sand- und Staubtheile mechanisch mit sich in die Höhe, welche durch ihr starkes Wärmestrahlungsvermögen den umgebenden Luftschichten eine hohe Temperatur mittheilen. Ein interessantes Phänomen dieser Art bemerkte *Pottinger* in der Wüste Belludschistan. Die Oberfläche derselben besteht aus einem feinen, von Eisentheilen roth gefärbten, Sande, welcher, ein Spiel der Winde, wellenförmig zu Hügeln von 10 bis 20' Höhe angehäuft ist. Am Mittage schienen alle diese Wellen verschwunden, der Sand war etwa einen Fuß hoch über das allgemeine Niveau gehoben und man schien bei jedem Schritt auf eine Ebene zu steigen, die etwa einen Fuß über der Spitze dieser Sandhügel lag. Das unangenehme Gefühl, welches durch diesen brennenden Sand in Nase und Augen erzeugt wurde, beweist, daß sehr viele Sandtheile noch höher stiegen. Bei vollkommener Windstille war dieses Phänomen am Morgen und Abend selten*).

*) *Pottinger* bei *Malcolm's history of Persia* II. 512 Anm.

Wenn schon bei windstillem Wetter sehr viel Staub in die Höhe gehoben wird, so muß dieses noch mehr der Fall seyn, sobald die Atmosphäre bewegt wird. Naht sich daher ein solcher Windstofs, so erscheint der Horizont schon vor seiner Ankunft dunkel, und dieses ist der sicherste Vorbote des Samums. Ist er endlich angekommen, so ist der heitere Himmel verschwunden, die Sonne hat ihren Glanz verloren, blässer als der Mond wirft sie keinen Schatten mehr, das Grün der Bäume erscheint als schmutziges Blau; die Vögel werden unruhig, die Thiere auf dem Felde irren rastlos umher*). Wenn man durch ein Glas von hellgelber Farbe sieht, so kann man sich einen ungefähren Begriff von dem Ansehen der Landschaft zu dieser Zeit machen**). Diese Phänomene, welche zum Theile mit denjenigen übereinstimmen, die sich in unseren Gegenden bei Gewitterstürmen zeigen, mögen nicht immer so auffallend hervortreten, als bei dem Chamsin, welchen *Dénon* in Aegypten erlebte, aber es hat dieser eben das Eigenthümliche, daß es ein eigentlicher Gewittersturm war; denn während der Samum am Ufer des Nils wüthete, hatte es im Mokattam so stark geregnet, daß das Wasser in den Thälern eine bedeutende Höhe erreichte. Und ebenso scheinen die heißen Winde bei Tor ihren Grund in heftigen Gewittern zu haben, die sich am Sinai entladen***).

Bei dem erwähnten Chamsin gedenkt *Dénon* eines Umstandes, welcher auf den ersten Anblick überraschend ist und wohl öfter als Merkwürdigkeit ange-

*) *Dénon Voyage* S. 179.

**) *Burckhardt Nubia* S. 205.

***) *Rilppell's Reisen* S. 185.

führt ist. Um sich vor der Hitze zu retten, hielt er es mit seinem Begleiter für das Zweckmäßigste sich im Nile zu baden; kaum waren sie aber ins Wasser getreten, so wurde dieses unruhig, es schien aus seinen Ufern treten zu wollen, der Boden schwankte unter ihren Füßen, sie eilten zurück ans Land, wurden in kurzer Zeit mit einer schwarzen Rinde bedeckt, welche ihnen nicht gestattete, ihre Kleider anzuziehen; herumtappend eilten sie in ihre Wohnung zurück, indem sie sich an die Mauern hielten, um ihren Weg zu finden. Einfach lassen sich diese Erscheinungen erklären. Bei lebhaftem Winde wird jedes Wasser bewegt, und wer sich je bei hohem Wellenschlage gebadet hat, wird wissen, daß der Boden zu schwanken scheint; der schwarze Ueberzug bestand aus Staubtheilchen, welche auf der feuchten Haut festklebten und der unangenehme Reitz der Sandtheilchen in den Augen schreckt wohl jeden ab, diese zu öffnen*).

Daß der Horizont bei diesem Winde sein heiteres Ansehen verliere, darin stimmen alle Augenzeugen überein; jedoch bemerken einige, es erscheine derselbe blau oder violett**), während andere denselben gelb nennen***). Der Stand der Sonne und noch mehr die Beschaffenheit des Bodens haben hierauf den größten Einfluß†). Bei dem von *Dénon* beobachteten Phäno-

*) Vgl. *Belzoni Narrative* S. 195. — Schon *le Gentil*, welcher die große Hitze der Landwinde in Pondichery erwähnt, macht dieselbe Bemerkung: *joignez à cela, que le sable, que le vent chasse contre le visage, aveugle et brûle en même temps.* (*Voyage* I. 478.)

**) *Bruce's Reise* IV. 562 und 584.

***) *Dénon* I. I.

†) *Burckhardt Nubia* S. 205.

mene kam der Sand aus der libyschen Wüste, bestand also wahrscheinlich aus einer gelblichen Quarzmasse*), während der Boden in der Gegend, wo *Bruce* vom Samum getroffen wurde, aus blauen Steinen von feinem Korne, isabellfarhenem Marmor und grauem Granite bestand**).

Bei dem heiteren Himmel und dem hohen Stande der Sonne muß die Luft über diesen Wüsten sehr stark erhitzt werden; diese Hitze wird noch empfindlicher und unangenehmer, wenn die Luft in Bewegung ist. Als *Mungo Park* während seiner Gefangenschaft im Lager der Mauren zu Benown am Südrande der Sahara lag, war die Hitze bei den aus der Wüste kommenden Winden oft so groß, daß es ihm unmöglich war, seine Hand an die Spalten der Hütte, durch welche der Wind wehete, zu halten***). Diese Hitze ist besonders dann drückend, wenn der Sand säulenförmig in die Höhe steigt, theils weil diese Bewegung eine größere Erwärmung des Bodens voraussetzt, theils weil die heißen Luftschichten mehr in die Höhe geführt werden. So stand bei einem heftigen Chamsin, welchen *Burckhardt* zu Esne in Ober-Aegypten beobachtete, das Thermometer auf 47,°4†) (121°F.), und eben dieses bestätigen auch andere Reisende.

Offenbar muß die Atmosphäre über einer Sandwüste im hohen Grade trocken seyn; wäre dieses nicht der Fall, so würde es häufiger regnen und die Ebene sich in eine weit ausgedehnte Steppe, wie am Missis-

*) Vgl. die schöne Abbildung bei *Denham Narrative*.

**) *Bruce's Reisen* IV. 566. 590.

***) *Mungo Park travels* S. 135.

†) *Burckhardt Nubia* S. 205.

sippi, verwandeln*). Als *Burckhardt* durch die Nubische Wüste Berber erreichte, so gab sich in einer Entfernung von zwei Stunden die Annäherung an den Nil schon durch die grössere Feuchtigkeit der Luft zu erkennen; die Araber riefen: „Gott sey gelobet, wir schmecken schon wieder den Nil“ (*we smell again the Nile*)**). Befindet sich die Atmosphäre im Zustande der Ruhe, so wird diese grosse Trockenheit weniger auffallen, jeder feuchte Körper ist von einer Dampf-atmosphäre umgeben, welche sich nur langsam verbreitet, so daß eine dünne Luftschicht um denselben fast gesättigt ist, die Verdunstung des Wassers also nur langsam erfolgt; wenn dagegen die Atmosphäre bewegt wird, so zeigt sich der Einfluß dieser feuchten Luft auf trockene Körper weit auffallender. Schon *Dobson* machte hierauf im Jahr 1781 aufmerksam***). Während des Harmattans sprang das Holz der Schiffe an der Guineaküste häufig, zerfließende Salze trockneten selbst in der Nacht, und unter übrigens gleichen Umständen verdunstete während dieses Windes noch einmal so viel Wasser, als vor und nach demselben. Eben diese Trockenheit des Windes ist nach den Hygrometer-Beobachtungen von *Sabine* auf dem Meere

*) *Coutelle* hat in Cairo neben dem Barometer und Thermometer auch ein Hygrometer beobachtet (*Descr. de l'Egypte* XIX. 451). Diese Beobachtungen könnten uns in den Stand setzen, den hygrometrischen Zustand der Atmosphäre in jenen Gegenden beiläufig zu bestimmen; leider aber sind diese Aufzeichnungen unbrauchbar, da nicht einmal angegeben ist, welches Hygrometer der Verfasser beobachtete.

**) *Burckhardt* Nubia S. 207.

***) *Philos. Trans. for 1781*. S. 48. vgl. *Winterbottom's* Nachrichten S. 58.

und in bedeutender Entfernung von der Küste wahrzunehmen*). Und in der schnellen, durch diese Trockenheit bedingten, Verdunstung des Wassers liegt auch wohl die schädlichste Wirkung dieses Windes. Der Schweiß verschwindet schnell von der Oberfläche des Körpers**), der Gaumen wird trocken, die Respiration schwierig, man sieht sich genöthigt öfter zu trinken. Aber auch das in den porösen ledernen Schläuchen enthaltene Wasser theilt dasselbe Schicksal; in kurzer Zeit wird sein Volumen bedeutend vermindert. Als *Burckhardt* im Jun. 1815 von Tor nach Suez ritt, so war an einem Vormittage, während dessen der Chamsin wehete, $\frac{1}{3}$ von dem Inhalte seines Schlauches verdunstet; eben derselbe erlebte im Mai auf dem Wege von Schendy nach Suakim einen heftigen Samum und am Mittage war das Wasser aus den meisten Schläuchen verschwunden***).

Wenn daher je Reisende durch den Samum umgekommen sind, so waren nicht schädliche Beimischungen dieses Windes, sondern Wassermangel die Ursache ihres Todes†). Es wird zwar häufig erzählt, daß

*) *Daniell Essays* S. 122 und 317. — *Schweigger's Jahrbuch* 1827. III. 386.

**) *Le Gentil* bemerkt dasselbe von dem heißen Landwinde in Pondichery; so wie sich aber der Seewind erhebt und das Thermometer sinkt, beginnt die Transpiration aufs Neue. (*Le Gentil Voyage* I. 479.)

***) *Burckhardt Nubia* p. 366. — *Volney Voyage* I. 57.

†) Dieser Wassermangel ist auch wohl Ursache, daß so häufig Caravanen in der Wüste umkommen. Seit dem Zuge, welchen *Cambyzes* zu den Ammoniern machte, ist die Zahl solcher Fälle häufig und man nimmt gewöhnlich an, daß die Reisenden durch Sand verschüttet seyen; aber *Rüppell* (*Reisen* S. 271) und andere Reisende bezweifeln die Möglichkeit einer solchen eigentli-

Menschen unmittelbar durch den Samum getödtet seyen, aber diese Nachrichten haben wir von Europäern erhalten, welche es selbst nur gehört hatten. *Burckhardt* leugnet diese Thatsache geradezu. Als er durch die Nubische Wüste reiste, fragte er seine Begleiter, ob sie je den Samum erlebt hätten; alle bejahten es, keiner aber kannte ein Beispiel, wo er tödtlich gewesen wäre. „Ich bin,“ fährt *Burckhardt* fort, „in den syrischen und arabischen Wüsten, in Ober-Aegypten und Nubien zu verschiedenen Zeiten von heißen Winden getroffen; der heißeste und heftigste, welchen ich kennen lernte, war in Suakim, aber auch hier fühlte ich keine besondere Beschwerde von demselben, obgleich ich auf der offenen Ebene seiner ganzen Wuth ausgesetzt war*.“ Auch *Ker Porter* hörte von einem Araber, (westlich vom Euphrat), daß der Wind nicht schädlich sey; selbst während er am heftigsten weht, werden die Heerden, wie gewöhnlich, zum Tränken geführt. Die Hirten beschmieren dann ihren Körper dick mit Schlamm, wodurch die schädlichen Wirkungen des Windes (offenbar wegen verringerter Ausdünstung) vermindert werden**). Eben diese Sitte, welche schon ältere arabische Geographen erwähnen,

chen Verschüttung. *Cambyzes*, welcher die Heiligthümer verwüstete, war den Aegyptern und wahrscheinlich den Beduinen umher verhasst; zog sein Heer aus der Thebaide über die, vielleicht damals noch zusammenhangende, große und kleine Oase (in deren Nähe *Belzoni* große Mengen Menschenknochen fand) nach dem Ammonium, so mochten die Führer vielleicht den Zug stets von den Quellen abwärts leiten, wodurch dieser offenbar vor Durst umkommen mußte. (Vgl. *Burckhardt* Nubia S. 200.)

*) *Burckhardt* Nubia S. 204.

**) *Ker Porter* Travels II. 220.

wird auch in Persien häufig angetroffen*). Desgleichen bemerkt *Malcolm*, daß diese Winde in Persien nicht gefährlich seyen**) und nach *Morier's* Erfahrungen sind die Folgen dieses Windes am persischen Meeresküsten nicht so gefährlich, als *Chardin* glaubt***).

Diese Bemerkungen *Burckhardt's* über die geringe Schädlichkeit dieses Windes scheinen allerdings durch die bekannte Erzählung, daß sich Kameele und Menschen bei seiner Annäherung an die Erde werfen, das Gesicht gegen den Boden wenden und seinen Vorübergang abwarten, widerlegt zu werden. Aber auch diese Nachricht scheint in die Klasse der Mährchen zu gehören. Der einzige Reisende, welcher dieses Umstandes nach eigener Erfahrung gedenkt, ist *Bruce*†); es ist aber die Frage, ob wir den Nachrichten von diesem trauen müssen, um so mehr, da der genaueste Kenner der Wüste (*Burckhardt*) diese Thatsache gänzlich läugnet. Wenn auch das Urtheil des Lord *Valentia*, daß man *Bruce's* Bemerkungen nicht das geringste Zutrauen schenken dürfe (*on Mr. Bruce's veracity I have lost all dependance*) nach *Ritter* viel zu hart ist††), so dürfen wir doch den Erzählungen seiner persönlichen Abentheuer nicht trauen, da die Unwahrheit mehrerer Vorfälle durch spätere Reisende erwiesen ist, andere auch eine sehr geringe innere Wahrscheinlichkeit haben. *Bruce* fügt seiner Erzählung freilich hinzu, er habe es

*) *W. Ouseley Travels* I. 203.

**) *Malcolm history of Persia* II. 506.

***) *Morier second Journey* S. 43. — Das, was *Morier* sogleich nachher über die Schädlichkeit des Windes mittheilt, wurde ihm nur erzählt.

†) *Bruce's Reisen* IV. 562 und an anderen Stellen.

††) *Ritter's Erdkunde* zweite Auflage I. 179.

nicht unterlassen können, während eines heißen Samums rückwärts zu schauen, dieses habe ihm so geschadet, daß er lange Zeit Brustschmerzen hatte, welche erst nach zwei Jahren dem Gebrauche warmer Bäder wichen. Ob diese Kränklichkeit aber ihren Grund in den Strapazen der ganzen Reise oder der Einwirkung dieses Windes gehabt habe, muß hier unentschieden bleiben.

Zu läugnen ist indessen nicht, daß die Araber während dieser Winde ihr Gesicht öfter mit Tüchern bedecken; dieses geschieht aber aus demselben Grunde als in Bornu, wo die Bewohner gewöhnlich ein Tuch über den Mund binden, damit ihnen der Sand nicht ins Gesicht getrieben werde*); deshalb knieen die Araber auch öfter neben ihren Kameelen nieder. Selbst diese Thiere wenden ihren Kopf abwärts, nicht weil ihnen die Hitze etwa übermächtig lästig wäre, sondern um ihre großen, hervorstehenden Augen vor dem Sande zu schützen; doch thaten sie dieses nach den vielfältigen Erfahrungen von *Burckhardt* stets nur dann, wenn ein Wirbelwind etwa Sand in die Höhe hob, nie aber, wenn bei sehr heißer Luft kein Staub in der Atmosphäre vorhanden war. „Als ich,“ fährt *Burckhardt* fort, „im Juni 1813 von Esne nach Siout reiste, so überfiel mich auf der Ebene zwischen Farschiout und Berdys ein heftiger Samum. Ich war ganz allein und ritt auf einem leichtfüßigen Dromedar. Als der Wind sich erhob, war weder Baum noch Haus zu sehen; während ich mich bemühte mein Gesicht mit einem Tuche zu bedecken, wurde mein Thier unruhig, als ihm so viel Sand in die Augen getrieben wurde; bei

*) *Denham Narrative.*

dem Sausen des Windes fing es an zu gallopiren, ich verlor die Zügel, fiel an die Erde und da ich nicht im Stande war, 10 Ellen weit zu sehen, blieb ich liegen und wickelte mich in meine Kleider, bis der Wind vorbei war. Ich verfolgte jetzt mein Dromedar, welches, in bedeutender Entfernung, ruhig hinter einem Strauche stand, welcher seine Augen vor dem Sande schützte*)."

Aus dem Gesagten ergibt sich von selbst, was von mehreren häufig wiederholten Erzählungen zu halten sey, so daß der Samum geradlinig wie eine Kanonenkugel durch eine Carawane fahre, d. h. geradlinig hindurch gehe und einen Menschen zwischen zwei anderen tödte**); daß der Körper der von ihm Getroffenen schwarz würde, und daß spätestens nach sechs Stunden der Tod erfolge***); daß der Körper sehr schnell in Fäulniß übergehe, und daß die Glieder aus einander fallen†), während doch sonst die Leichname der in der Wüste gestorbenen Menschen austrocknen, ohne daß sich eine Spur von Verwesung an ihnen zeigt††). Daß dieser Wind, wegen des starken Reizes der Sandtheilchen in der Nase, einen unangenehmen Eindruck auf die Geruchsorgane machen könne und müsse, bedarf wohl kaum einer Erwähnung. Der Geruch nach Schwefel, welcher bei so vielen Phänomenen eine unverdiente Rolle spielen muß,

*) Burckhardt Nubia S. 206.

**) Beauchamp bei Cotte Mémoires II. 213.

***) Beauchamp l. l. — Ker Porter Travels II. 230.

†) Niebuhr Arabien S. 8. — Volney Voyage I. 57.

††) Burckhardt Nubia S. 181. — Denham Narrative S. 8. — Bruce und andere.

wird auch hier als charakteristisches Kennzeichen angeführt*).

Interessant ist die von *Rüppell* gemachte Bemerkung**), daß die Luft zur Zeit des Chamsins eine hohe elektrische Spannung hat. Es scheint mir aber wenig wahrscheinlich, daß Elektrizität die Hauptursache des Phänomens sey, vielmehr möchte diese Spannung wohl eher ihren Grund in der Bewegung der Luftmassen, der Reibung der isolirenden Sandmassen an der Luft, (wodurch wir ja auch künstlich Elektrizität zu erzeugen vermögen) und in aufsteigenden warmen Luftmassen haben.

Nach dem bisher Gesagten sind also Hitze und Trockenheit die charakteristischen Zeichen dieses Windes; hiernach bedarf die gewöhnliche Hypothese, wonach der Chamsin seinen Grund in den stagnirenden Gewässern von Centralafrika haben soll, kaum einer Widerlegung. Wir wissen zwar aus den Bemerkungen von *Bruce* von der Terrasse der Schangalla's, denen von *Denham* in Bornu, von *Mungo Park* auf der Mandigoterrasse, denen von *Tuckey's* Begleitern am Zaire und sehr vielen anderen Berichten, daß jene feuchten Wälder in der nassen Jahreszeit, wegen der feuchten Hitze, bei welcher die Transpiration gehemmt wird, im hohen Grade ungesund ist, aber kaum erfolgt der Wechsel der Moussons, so kehrt sogar in die dichten Wälder der Schangalla's neues Leben zurück. Läge in diesen feuchten Gegenden ein so schädliches Princip, daß es über trockene Wüsten einen Weg von mehreren hundert Meilen bis zu den Kü-

*) *Beauchamp* und *Niebuhr* l. l. — *Ker Porter Travels* II. 230.

**) *Rüppell's Reisen* S. 271.

sten des Mittelmeeres nehmen könnte, ohne bedeutend an Wirkung zu verlieren, dann müßten jene Gegenden völlig menschenleer seyn, wovon aber die Erfahrung das Gegentheil zeigt.

Was die Richtung betrifft, welche diese Winde haben, so kann man im Allgemeinen sagen, daß sie am Rande der Wüste aus dieser kommen. In Unter-Aegypten kommt der heiße Wind aus SSW und SW*); in Tor am Meerbusen von Suez aus dem peträischen Arabien, also aus NO**); in Mecca aus der Wüste Nedsched, also aus O***); in Surate aus N****), in Bassora aus NW*****), in Bagdad aus W†), in Syrien aus SO††), also in allen Fällen aus den Wüsten westlich vom Euphrat; bei Benown aus NO, also aus der Sahara†††), eben daher am Senegal††††); an der Guineaküste hat er in verschiedenen Gegenden ebenfalls ungleiche Richtungen: er wehet an der Goldküste aus NO, am Cap Lopez und dem Strome Gaboon aus NNO, auf den Inseln Los, welche etwas nördlich von Sierra Leone liegen aus OSO†††††).

*) Volney Voyage I. 58. Belzoni Narrative S. 195. Niebuhr Arabien S. 8. Denon Voyage S. 179. Seneca Quaest. Nat. IV. 2.

*) Rüppell's Reisen S. 185.

**) Volney und Niebuhr I. 1.

****) Volney und Niebuhr I. 1.

*****) Volney und Niebuhr; Beauchamp bei Cotte Mémoires II. 215.

†) Volney und Niebuhr.

††) Volney.

†††) Mungo Park Travels S. 258.

††††) Golberry Fragmens I. 228.

†††††) Dobson in Phil. Trans. 1781. S. 46.

Hierbei habe ich freilich angenommen, daß Harmattan und Samum identische Winde seyen; es werden jedoch mehrere Umstände angeführt, wodurch beide sich unterscheiden sollen. Während der Samum ungesund ist, wird der Harmattan als stärkend angeführt. Für Aegypten mag der erste Theil der Behauptung einigermaßen richtig seyn, mehr als sonst stagnirt aber um diese Zeit das Nilwasser; es ist vor der neuen Schwelle nicht so rein und lieblich als sonst. Daß nicht im Winde das Ungesunde liege, geht daraus hervor, daß in Nubien, wo diese Winde häufiger wehen*), nichts von schädlichen Wirkungen bekannt ist und die ägyptische Pest nicht bis dahin gelangt**). Aber in Nubien ist der Charakter der Landschaft ein anderer; nur an wenigen Stellen befruchtet der Nil dieses Land durch seine Ueberschwemmungen, man wendet Schöpfträder dazu an, daher wird ein etwas höherer oder niedrigerer Stand des Nilwassers keinen bedeutenden Unterschied in dem Gedeihen der Gewächse ausmachen, das Wasser selbst aber wegen des schnelleren Laufes weniger leicht in Fäulniß gerathen, als namentlich in Unterägypten. An der Westküste Africa's folgt der Harmattan auf die nasse Jahreszeit, in welcher selbst die Neger sehr viel an Fieberanfällen leiden; so wie der Wind sich erhebt, verschwinden die Krankheiten und selbst geimpfte Pocken kommen nicht zum Vorschein***). Eben so sollen die heißen

*) Burckhardt Nubia S. 204.

**) Burckhardt Nubia S. 145. 229.

***) Dobson in Philos. Trans. 1781. S. 58. — Golberry Fragmens I 229. — Winterbottom's Nachrichten S. 59. — Mungo Park Travels S. 259. vgl. Denham Narrative S. 207.

Winde in Pondichery nach der nassen Jahreszeit gesund seyn*).

Ferner soll der Einfluß beider Winde auf die Vegetation sehr verschieden seyn. *Ker Porter* erfuhr von einem Perser, daß der Samum den Früchten, namentlich dem Obste sehr günstig wäre**), während der Harmattan nach den Bemerkungen von *Dobson* der Vegetation sehr schädlich ist†). Finden wir aber, daß schon in unseren Gegenden trockene Sommer für einige, feuchte für andere Pflanzen vorzüglich schädlich sind: so wird begreiflich, daß der Einfluß heißer Winde auf die Gewächse verschiedener Gegenden sehr ungleich seyn muß, zumal wenn diese sehr von einander abweichen, wie es hier der Fall ist. Pflanzen, welche ein warmes und etwas feuchtes Klima verlangen, gedeihen auf dem Plateau von Iran nicht; so bleiben die Datteln in dem Striche zwischen dem Persischen Meerbusen und Schiras zurück††) und steigen nicht in das Hochland; selbst wenn sich hier einige Palmen zeigen, so sind ihre Früchte eben so schlecht, als in Dar-Fur und Sennaar. Erwägen wir ferner, daß die Perser halbreifes Obst essen†††), so wird begreiflich, daß ihnen Früchte am liebsten seyn werden, welche

*) *Le Gentil Voyage* I. 479.

**) *Ker Porter Travels* II. 229. — *Morier second Journey* S. 43.

†) *Dobson* I. I. S. 48.

††) *Olivier Persien* S. 143. — *Chardin Voyage* VIII. 461.

†††) *Morier second Journey* S. 92. — Der persische Gesandte war mit dem reifen Obst in England wenig zufrieden. Er konnte nicht unterlassen zu sagen: „Es ist wahr, wir haben nicht so schöne Häuser als ihr, keine Wagen, noch sind wir so reich, aber wir haben bessere Früchte und sehen stets die Sonne.“

durch schnelle Einwirkung von Hitze ein gutes Ansehen erhalten haben. An der Küste von Guinea finden wir Pflanzen, welche eine feuchte Hitze lieben, von denen Reis der beste Repräsentant ist; auf diese wird nothwendig eine trockene Hitze einen schädlichen Einfluß äußern, indem die Blätter schneller als gewöhnlich ausdünsten und verwelken.

Was die geographische Verbreitung dieser Winde betrifft, so können wir im Allgemeinen sagen, daß sie sich da zeigen, wo Ebenen, welche mehr oder weniger vegetationsleer sind, eine starke Erhitzung des Bodens gestatten. Daher sind die Sandwüsten von Africa und Asien ihr wahres Vaterland. Aber selbst Hindostan, welches reich an Vegetation ist, zeigt uns Gegenden, wo diese Winde öfter wehen. Namentlich ist dieses in Pondichery der Fall. Im Anfange des Mai's steht dort das Thermometer meistens auf 25° bis 27°, so wie aber die Landwinde etwas anhaltend wehen und dabei Sand in die Höhe heben, steigt die Wärme in kurzer Zeit auf 35° bis 36°. Daß auch hier Trockenheit charakteristisch ist, geht besonders daraus hervor, daß sich diese Winde zeigen, wenn es seit langer Zeit nicht geregnet hat*). Eben so traf Lord *Valentia* in den Orten Dschuampor und Sultaampor (auf einer weiten Ebene am westlichen Ufer des Gumbty) sehr heiße Winde**), ja die Hitze war hier weit größer als bei einem Chamsin in Aegypten zwischen Edko und Rosette***).

Auf dem mit Flugsand bedeckten westlichen

*) *Le Gentil* Voyage I. 477 — 478.

**) *Valentia's* Reise I. 134 und 135.

***) *Ib.* II. 258.

Thelle der Hochebene Kobi sind die Wüsten in der Gegend von Turfan zuweilen so heiss, dass es unmöglich ist, dort lange zu verweilen; die heissen Winde sind hier zuweilen so heftig, dass sie den Menschen stumpfsinnig machen sollen*).

Im Paramatta ist der NWwind im hohen Grade trocken und heiss; die Winde kommen über eine Kette kahler Sandsteinfelsen, wodurch ihre Temperatur so erhöht wird, dass ein im Schatten hängendes Thermometer oft in kurzer Zeit von 27° bis 38° steigt**); kaum ist es möglich, dass die Winde in Africa mehr Verwüstungen anrichten können, als diese NWwinde bei PortJackson: die Pflanzen verdorren und die Quellen trocknen aus. Péron bemerkt, dass alle Winde, welche er an verschiedenen Puncten der Küste beobachtete, sich durch trockene Hitze auszeichneten, sobald sie vom Lande weheten, mochten sie nun je nach der verschiedenen Lage der Gegenden aus N, O oder NW kommen***).

Ähnliche Winde bemerkt man auch in den Ebenen von America. So zeichnen sich in Louisiana die N und NOwinde im Winter eben so durch grosse Kälte, als im Sommer durch grosse Hitze aus. Wenn man im Sommer auf den Ebenen dieser Provinz reist, so kommt man plötzlich in ein weit heisseres Klima, als man eben verlassen hatte; dieses dauert in einer Strecke von 20 bis 30 Schritten fort und dann kommt man plötzlich in ein kühleres, um gleich darauf ein heisse-

*) C. Ritter's Erdkunde I. 498

**) Cunningham Neu-Südwaless S. 96. — Tuckey's Reise nach Neu-Südwaless, in der Weimar. Biblioth. XXIV. 93.

***) Péron Voyage I. 396—398.

res zu erreichen. In einem Districte von einer Viertelmeile pflegt man solche Veränderungen oft dreier- bis viermal anzutreffen*). Und eben so ist die Hitze in den Llanos am Orenoco besonders dann im hohen Grade drückend, wenn die Luft in Bewegung ist**).

Auch in Europa treffen wir Gegenden, welche sich durch solche heisse Winde auszeichnen. Es ist bekannt, daß in der Mancha von Andalusien, namentlich in Sevilla und Cadix, der aus SO oder S kommende *Solano* weht. Er zeichnet sich durch Hitze aus, erzeugt Schwindel und erhitzt das Blut dergestalt, daß die ohne hin reizbaren Einwohner zur Zeit, wo er weht, Ausschweifungen aller Art begehen***).

Bekannter ist der *Sirocco* in Italien; dieser Ausdruck bedeutet im Allgemeinen den SOwind, ganz speciell aber werden damit die heißen Winde bezeichnet. Große Hitze ist das Charakteristische desselben. *Brydons* zog in Palermo genauere Nachrichten über ihn ein; Personen, welche sich viele Jahre in Spanien und Malta aufgehalten hatten, sagten, sie hätten niemals in diesen Ländern eine Hitze erlebt, welche der beim *Sirocco* in Palermo zu vergleichen wäre†). Als *Brydone* während eines solchen Windes die Thür seines Zim-

*) *Ulloa's* Nachrichten vom südl. und nordöstl. America. Aus d. Span. übers. von *Dieze* I. 59.

**) *Humboldt* Voyage VI. 93.

***) *Dillon's* Reise durch Spanien II. 95 und 148. — *Townsend's* Reise durch Spanien, übers. von *Volkmann* II. 133 — Daß diese Ausschweifungen ihren Grund in Beimengung eines gewissen Bestandtheiles haben, scheint mir wenig wahrscheinlich. Auch in Deutschland werden mehr Kinder, etwa 9 Monate nach der größten jährlichen Wärme geboren, als sonst in gleichen Zeitabschnitten.

†) *Brydone's* Reise durch Sicilien und Malta II. 53.

mer öffnete, fiel es ihm auf das Gesicht wie den brennende Broden aus einem Ofen; in einer freien Laube war die Wärme unenträglich, das Thermometer stieg hier bis 45° (113° F.), so wie aber der Wind aus der See kam, wurde es plötzlich kühl. Zu dieser Zeit läßt sich in Palermo Niemand auf der Straße sehen, nie aber hat er daselbst ansteckende Krankheiten verursacht oder sonst üble Folgen auf die Gesundheit des Volkes gehabt; eine Erschlaffung weicht dem bald folgenden Nwinde*). Und eben solche Mattigkeit erzeugt dieser Wind auch in Neapel**). Auch soll er im Sommer und Herbste auf Malta häufig und im hohen Grade lästig seyn; ob indessen hier von ihm Faulfieber und Ruhren erzeugt werden, wie *Spix* und *Martius* glauben†), scheint noch näher untersucht werden zu müssen. Bemerkenswerth aber scheint mir der Umstand, daß das Barometer zu der Zeit, wo der Wind anfangt, nach den Erfahrungen von *Brydone*, sowohl in Neapel als in Palermo um 1 bis $1\frac{1}{4}$ ''' sank.

Diese heißen Winde in Italien und Spanien werden gewöhnlich als Winde angesehen, welche von den Wüsten Africa's kommen. Es ist möglich, daß diese Winde schon den Weg über das mittelländische Meer gemacht haben††), gerade so wie die von Africa kommenden SOwinde sich auf Madera durch große Trockenheit auszeichnen†††); ich glaube jedoch, daß

*) *Brydone* II. 116—121.

**) *Brydone* I. 5.

†) *Spix's* und *Martius's* Reise nach Brasilien I. 80.

††) *Black* im *Edinburgh New Phil. Journ.* Julius 1828. S. 247 und 249.

†††) *Heineken* im *Edinburgh Journ. of Sciences* New Ser. I. 42.
Die Luft soll beim Sirocco feucht und nebelig (Wasser-

man die unangenehme Hitze dieser Winde vielmehr in den Ebenen von Andalusien und der trockenen Felsen von Sicilien suchen muß. Käme der Wind aus Africa, so müßte er auf derjenigen Seite Siciliens, welche diesem Erdtheil am nächsten liegt, auch am heftigsten seyn, aber in Palermo ist er weit drückender als in irgend einem andern Theile der Insel*). Soviel ist hier nach wenigstens gewiß, daß dieser Luftstrom, welcher sich auf dem Mittelmeere nothwendig abkühlen müßte, in den trockenen und von der Sonne stark erhitzten Gegenden des südlichen Italiens und Siciliens einen neuen Grad von Hitze erreicht.

Sollen aber die heißen Winde Europa's einmal von Luftströmen aus Africa hergeleitet werden, so ist nicht zu begreifen, wie dieselben nach dem südlichen Rußland gelangen. Und doch finden wir sie dort auf den Steppen. So wehen im Julius bei Zarizyn südliche Winde, welche so stark gehen, daß sie den Staub hoch erheben, und so heiß sind, als ob sie aus einem Ofen kämen. Diese Winde fangen gewöhnlich um 8 Uhr Abends an, und dauern bis nach Mitternacht; niemals hat man sie länger bemerkt. Bei solchen Winden fallen die Schaafte wie Fliegen dahin**). Wenn auch die Steppenbrände alsdann die Hitze etwas steigern mögen, so sind sie gewiß nicht die einzige Ursache der Wärme, denn sonst würde es wohl nicht möglich seyn, daß diese Winde die Vorboten schwerer Ungewitter wären***).

dampf oder Staub?) seyn; Hygrometerbeobachtungen sind sehr wünschenswerth.

*) *Brydone's Reise* II. 122.

**) *Pallas's Reise* III. 643.

***) *Pallas's Reise* I. 439.

2. Ueber ein sich in Sturm auflösendes Gewitter,
beobachtet in Dresden Abends am 13. Aug. 1830,

von

W. A. Lampadius.

Es ist eine nicht selten vorkommende Erscheinung, daß anfänglich ruhig ziehende Gewitter plötzlich zu stürmen anfangen, und daß sodann die elektrischen Explosionen seltener werden, oder gänzlich aufhören. Im gemeinen Leben sagt man: der Sturm treibt das Gewitter auseinander. Ich meine aber — wie ich mich auch in mehreren meiner Schriften über Atmosphärologie ausgesprochen habe — die den Gewitterwolken ausströmende Elektricität erzeugt den Sturm. Er ist mithin nicht Ursache, sondern Folge. Eine ausgezeichnete Erscheinung dieser Art hatte ich das Vergnügen bei meiner jetzigen Anwesenheit in Dresden, wo ich auf eine Zeit lang einen Garten am äußersten Westende der Stadt bewohne, zu beobachten, und ich will diese Beobachtung als einen kleinen Beitrag zur Naturgeschichte der Gewitter hier mittheilen, damit andere Beobachter, auf dieses Phänomen aufmerksam gemacht, die veranlassende Ursache zu erspähen bemühet seyn mögen.

Der 13. August war ein heller Tag. Nur selten zogen, bei stofsweise mäßig wehendem Südwind, einzelne Wolken vorüber. Die Temperatur war zwischen 12 und 2 Uhr $20^{\circ} + R.$ und erhielt sich noch nach Sonnenuntergang auf $17^{\circ} +$. Gegen Abend legte sich der Wind völlig, und zwischen 7 und 8 Uhr Abends zeigten sich am westlichen Horizont, über dem Erzgebirge, häufige Bildungen von zum Theil wellenförmigen Strichwolken. Die Sonne ging schon hinter

einer dichten Wölkenswand, in welche die Streichwölkensmassen übergegangen waren, unter. Allmählig stieg diese Wand, ohne sichtbare niedere Flugwolken höher. Nachdem es gegen 9 Uhr dunkel geworden war, sahe man in der Entfernung dieses Wolkendamms, welcher scheinbar eine Ausdehnung von 6 bis 7 Meilen am Horizont, einnahm, entferntes Blitzen und Jedermann vermuthete die Ankunft eines heftigen Gewitters. Statt dessen aber erhob sich, als die Gränze des Wolkendamms, nun von niedern Wolken begleitet, im Zenith anlangte, ein heftiger gleichförmiger Wind, ohngefähr im dritten Grade. Er bog die Bäume, ohne sie jedoch zu brechen oder zu entwurzeln. Dabei hörte alles Blitzen auf; aber von Zeit zu Zeit sahe man sehr deutlich die *Ränder der sich zertheilenden Wölkensmassen gelblichweiß phosphoresciren*. Dieses Stürmen und periodisch eintretende Leuchten der Wölkentränder dauerte von 9 Uhr 10 Minuten bis ohngefähr 10 Uhr. Nun verminderte sich der Wind bis zum 2ten Grade der Stärke, und es fiel 15 Minuten lang ein mäßiger Regen. Um 12 Uhr war der Himmel wieder hell und nur einzelne Flugwolken zogen vorüber. Da mir kein Elektrometer zu Gebote stand, konnte ich über die Stärke der elektrischen Ausströmung keine Versuche anstellen. Mehrere Male aber habe ich zu Freyberg bei ähnlichen Stürmen die Blättchen des *Benett'schen* Elektrometers ununterbrochen an die Wände des Glascylinders anschlagen sehen, und gewiss war das Phosphoresciren der Wolken ein elektrisches.

Welches ist nun die Ursache, daß die Wölkensmasse eines Gewitters einmal und gewöhnlich sich

durch Funken entladet, ein anderes Mal aber, Wind verbreitend, ihre Elektrizität ausströmt? Die Höhe oder Tiefe eines Gewitters kann wohl nicht die Veranlassung seyn, da bekanntlich sehr oft die niedrigsten Gewitter heftig explodiren; auch stürmen die Gewitter häufig und geben dabei dennoch Funken in Menge. Ich wage es nicht die Ursache dieser Erscheinung mit Sicherheit zu bestimmen, und werfe daher nur die Frage auf, ob nicht vielleicht der entgegengesetzte stark elektrische Zustand einer das Gewitter umgebenden *sehr trockenen Luft* ein solches Ausströmen erregt? Dasselbe Zusammentreffen von noch nicht gehörig erkannten Umständen ist es wahrscheinlich, welches auch das St. Helenenfeuer und ähnliche leuchtende Phänomene veranlaßt.

O p t i k.

Ueber die neuesten Verbesserungen der Teleskope und Mikroskope in England,

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

(Beschluss der S. 74 abgebrochenen Abhandlung.)

Die Darstellung so lichtstarker einfacher Mikroskope hat ein verstärktes Interesse erhalten, seitdem ein berühmter Naturforscher hauptsächlich durch ihre Beihülfe einen ganz neuen Aufschluss über die letzte Zusammensetzung belebter und unbelebter Wesen erlangt zu haben versichert. *Robert Brown**), beschäftigt

*) Seine Abhandlung *A Brief Account of Microscopical Observations etc.* ist abgedruckt in *Edinburgh Journ. of Sc.*

mit Untersuchungen über die Art, wie das vegetabilische Ei befruchtet werde, fand bei mikroskopischer Behandlung der Pollen-Körner von *Clarckia pulchella*, daß der in ihnen enthaltene Staub im Wasser eine selbstständige, mit Contraction und Expansion verbundene, rotirende und oscillirende Bewegung zeigte. Ganz dasselbe bestätigte sich bei dem Blumenstaub anderer phanerogamischen und auch cryptogamischen Pflanzen, ob frisch oder längst getrocknet, dann bei einzelnen dem Zusammenhang entrissenen Pflanzentheilen, bei fossilem und versteinertem Holz, ja endlich bei fast allen Mineralien, sie mochten nun unversehrt, oder durch Wasser und Feuer verändert seyn. Alle zeigten, wenn fein zertheilt oder zerrieben, sphärische Partikelchen oder Moleculchen von scheinbar gleichförmiger Gröfse und Figur, die auf dem Wasser, entweder für sich, oder auf einem Tröpfchen Oeles schwimmend, eine lebhaft, ihnen selbst zukommende, von äußeren Bedingungen ganz unabhängige Bewegung. Manche Substanzen, wie der Ruß, schienen ganz und gar aus ihnen zu bestehen und der Schluß lag nahe, in ihnen die letzten, belebten Bestandtheile aller Materie zu erkennen. Die Beobachtungen ließen sich schon anstellen mit einer Glas-Linse von $\frac{1}{4}$ Zoll Brennweite, und die Gröfse der Partikelchen wurde auf einem Glase von *Dollond* gemessen, das in 10,000tel eines Zolls getheilt war. Diese Versuche und Folgerungen eines so ausgezeichneten Beobachters haben

No. XVIII. 336 — 346. Jul. 1828. Dazu sind erschienen: *Additional remarks on active Molecules.* (London 1829. 8.) Hier ist noch besonders angeführt, wie die Versuche mit Oel anzustellen, in welchem erst die Stoffe zerrieben und dann auf das Wasser gebracht werden.

viele Prüfung, Einwendung, Widerlegung und wenig Bestätigung gefunden. *Brewster* selbst*) ist nicht-abheneigt die Möglichkeit einer solchen allgemeinen Molecular-Bewegung zuzugeben und findet eine Unterstützung dafür in den freiwilligen Umbildungen der Mineralien, wobei sehr oft eine veränderte Beziehung zum Licht eintrete, die doch wohl aus einer Umdrehung der Körper-Atome zu erklären sey. Dahingegen *Raspail* mit sehr triftigen Gründen alle jene Angaben und daran geknüpften Schlüsse in Zweifel zieht**). Als mögliche, ja wahrscheinliche Ursachen der Selbsttäuschung bei solchen Versuchen sind vornehmlich folgende zu berücksichtigen: 1) die Benetzung mit Wasser (oder jeder anderen Flüssigkeit) und das capillarsche Ansteigen desselben. Dadurch entsteht bei kleinen Theilchen, besonders organischer Stoffe, oft eine ungewöhnliche Bewegung; 2) die Adhäsion des Wassers gegen die Körperchen und gegen sich selbst, wodurch sie theils gegen einander, theils gegen den Rand des Tropfens getrieben werden; daß hierdurch ein Anziehen und Abstoßen entstehen könne ist bekannt†); 3) die Verdunstung des Wassers, wodurch an verschiedenen Punkten seiner Berührung ein verschiedenes Niveau und eine Bewegung des darin Befindlichen be-

*) *Edinb. Journ. of Sc.* No. XX. 215—220. — Hier ist noch angeführt, daß der silberfarbene Theil aus der Choroïdea der Fische, in Wasser zu einer Milch angerührt unter dem Mikroskop eine merkwürdige Bewegung zeige; eben so frisches Blut und indianischer Firniß (der Saft von *Semecarpus Anacardium* mit dem von *Jowar*) zwischen zwei Glasplatten durch Sonnenlicht beleuchtet.

**) Aus verschiedenen Aufsätzen in französischen Zeitschriften in *Edinb. Journ. of Sc.* No. XIX. S. 96—108.

†) Vgl. die Versuche *Haily's* in *Gilbert's Ann.* 1809. 11. S. 308.

wirkt wird; 4) die Verflüchtigung ätherisch - öli-
ger Stoffe, die eine reiche Quelle der seltsamsten, oft
kaum erklärlichen, schwingenden, stossenden und
drehenden Bewegungen sind*); 5) die gewöhnliche
Erschütterung, welche in grossen Städten wegen des
Rollens der Wagen Statt findet und sich weithin durch
die Häuser und andauernd fortpflanzt; 6) die Bewe-
gung, welche von Luftströmung, vermehrter oder ver-
minderter Wärme in derselben und von dem Athem des
Beobachters abhängt**); 7) die Hand des Letzteren,
deren Zittern und Pulsiren sich unwillkürlich und un-
vermeidlich dem Mikroskope mittheilt***); 8) die Nei-
gung des Objecten - Trägers, dem eine geometrisch
horizontale Lage zu geben fast unmöglich seyn dürfte;
dadurch entsteht eine, wenn auch nur schwache, Strö-
mung in der Flüssigkeit, und findet sich darin eine klei-
ne Insel, so scheinen die Körperchen sich um sie mit
einer gewissen Vorsicht herumzubewegen, was von ei-
ner dünnen Luftschicht, die allen Substanzen adhärirt,
herkommt; 9) starke Beleuchtung, besonders von
Sonnenlicht, erweckt in durchsichtigen Körpern ein
eigenes Flimmern und Bewegen, was oft schon zu irr-
thümlichen Annahmen Veranlassung gegeben hat. Bei
allen diesen hier aufgeführten Ursachen kommt noch der

*) Eine Zusammenstellung der meisten hierher gehörigen
Thatsachen findet sich in diesem *Jahrb.* 1825. Bd. XIV.
S. 285—326.

**) Ein interessantes Beispiel eines ähnlichen und ohne Mi-
kroskop vermittelten Irrthums hat Prof. *August* nachge-
wiesen in *Poggendorff's Ann.* 1825. XIV. 11. S. 429 ff.

***) Hierher gehören sicherlich auch die vom Arteriensschlag
erregten Schallbewegungen, wenn man das Ohr mit ei-
nem Finger verstopft, wie *Wollaston* gezeigt hat. (*Gil-
bert's Ann.* 1812. X. 1. S. 33.)

Einfluss der Vergrößerung hinzu: so wie diese wächst, wachsen auch die Entfernungen für die bewegten Theilchen, da aber die Dauer der Bewegung nicht vergrößert wird, so wird ein sonst unmerkliches Verschieben zu einem blitzschnellen Dahineilen. Bei Untersuchung des Pollens der Pflanzen ist auch noch zu berücksichtigen, daß derselbe, auf Wasser gebracht, mit inwohnender Federkraft kleine Körnchen ausprüht, die noch eine Zeitlang die erhaltene Bewegung fortsetzen. Selten mögen nun alle diese Ursachen zusammenwirken; einige derselben lassen sich vermeiden und entfernen, manche kann man kaum umgehen. Um sich aber zu überzeugen, ob man eine wahrhafte oder scheinbare automatische Bewegung vor sich hat, ist es alsdann rathsam, die wirklich vorhandene und unbestreitbare der Infusions-Thierchen damit zu vergleichen.

Da aber alle theoretischen Einwürfe gegen eine von namhafter Autorität herstammende reale Beobachtung mißlich und unbestimmt sind, so war ich sehr erfreut, die *Brown'schen* Versuche mit dem besten englischen Instrumente wiederholen zu können. Dieses von *Dollond* gearbeitete Mikroskop enthielt die oben beschriebene Doppellinse von *Wollaston* und eine Saphirlinse von *Pritchard*, die nacheinander eingeschoben werden konnten. Das ganze, niedliche, von Messing solid verfertigte Werkzeug hält kaum 4 Zoll Höhe, hat einen Beleuchtungs-Spiegel, einen Objecten-Träger, in welchem eine runde Scheibe vermittelt zweier Schrauben eine sanfte, ringsumgehende, horizontale Bewegung erhält, und den Linsen-Halter, der durch ein starkes in den Körper des Instruments ein-

greifendes Schraubengewinde erhöht und erniedrigt werden kann. Es war dasselbe noch von *Wollaston* selbst dem Herrn Etatsrath *Schumacher*, bei welchem ich es kurz hernach in Altona sah, zugeschickt worden*). Von diesem erhielt es Herr Hofrath *Gauß* zur Ansicht, und er hatte die Güte mit mir in den letzten Pfingstferien einige auf die Molecularbewegung bezügliche Versuche anzustellen. Was sofort in die Augen fiel, war die wirklich enorme Vergrößerung, die mit Deutlichkeit und beträchtlichem Gesichtsfeld bei beiden Linsen verbunden war. Wir betrachteten Tröpfchen von Milch, deren Kügelchen ungemein schön erschienen, und Theilchen von fein geriebener und geschlemmter Kreide. Von einer regelmäßigen, freithätigen Bewegung war indessen keine Spur wahrzunehmen, wenn man anders die zufälligen, von äußeren Störungen abhängigen und leicht unterscheidbaren Oscillationen nicht beachtete. Nach diesen verneinenden Resultaten möchte es überflüssig seyn, meine vielfachen eben dahinführenden, aber mit schwächern Instrumenten angestellten Versuche zu erwähnen. Das Aussprühen des in den Pollen-Körnchen enthaltenen Dunstes sah ich besonders schön bei der blauen Kornblume, aber auch nichts von den lebhaften Bewegungen, die *Robert Brown* mit so entschiedenen, allen Charakter der Glaubwürdigkeit an sich tragenden Worten und Beschreibungen auf das Umständlichste schildert. Einem sonst so geübten, ruhigen und naturtreuen Beobachter die Richtigkeit

*) Vgl. dessen *astronomische Nachrichten* 1827. Beilage zu No. 140. S. 103. — Ebendasselbst ist angegeben *Gould's* neues verbessertes, zusammengesetztes Taschenmikroskop, von dem die Linse No. 12 eine Vergrößerungs-Kraft besitzt von 1100 Durchmesser, oder 1,210,000 mal!

des Beobachteten abzusprechen, möchte eben so unbillig und befangen seyn, als es leichtsinnig wäre, That-sachen anzunehmen, die man durch keine eigene Bemühung wiederholen, hervorrufen und bestätigen kann, oder Folgerungen beizupflichten, gegen die sich das einfache, innere Gefühl sträubt. Man wird hier versucht an ein paradoxes Wort eines geistreichen Denkers und Dichter zu erinnern: „Mikroskope und Fernröhre verwirren eigentlich den reinen Menschensinn.“*)

Noch bleibt uns übrig Einiges über die katadioptrischen Werkzeuge zu sagen, die in neuerer Zeit als Vergrößerer häufig in England angewendet werden. Als Verfertiger von Spiegelmikroskopen, die an Wirksamkeit alle andere übertrafen, wird *Tulley* genannt†). Es haben diese Vorrichtungen fast alle die Vortheile, welche in dem ersten Abschnitte von den Spiegelteleskopen gerühmt wurden, mit diesen gemein; ja es läßt sich behaupten, daß beide dem Wesen nach ganz dasselbe sind, daß es eben so viele Arten von dem einen, wie von dem andern gebe, und daß jedes Spiegelteleskop sich in ein Spiegelmikroskop verwandeln lasse. Einige Modificationen gehen aus der verschiedenen Anwendung und aus der Natur ihrer besonderen Zwecke hervor. Eine einfache Vorstellung gewährt Taf. I. Fig. 2, wo *DC* einen von Innen und Aussen polirten und bei *HI* durchbrochenen metallischen Planspiegel, *AB* einen Hohlspiegel bezeichnet. Die Strahlen von dem nahen Objecte *G* (das von der Außenseite *DC* und noch vermittelt einer Glaslinse beleuchtet wird) werden von dem Hohlspiegel *AB* nach (dem in-

*) *Goethe's Werke* 1829 kl. Ausg. Bd. 22. S. 232.

†) Vgl. *The Quarterly Journ. of Sc. N. S.* IV. 193.

nern) *DC* und von da nach *g* und in die Ocularröhre *EF* reflectirt, von wo sie in das Auge *O* gelangen. Die große Lichtmenge, welche von den Spiegeln aufgenommen wird, bewirkt, trotz des Verlustes, der durch die Oeffnung *HI* entsteht, ein klares, und wenn der Spiegel *AB* eine elliptische Krümmung hat, von beiderlei Aberration freies Bild, dessen Vergrößerung nach Belieben durch die Oculareinsätze erlangt werden kann. Die Helligkeit und Deutlichkeit der Bilder ist hier ungemein groß und wird nicht bemerkbar gestört durch den eigenthümlichen Lichtschimmer, der von der Metallreflection herrührt. Auch die horizontale Stellung ist bedeutender, dem Auge wie dem Körper zu Gute kommender Vorthail. Die neueren Spiegel-Mikroskope verdanken ihrer Vervollkommenung fast einzig den unausgesetzten Bemühungen des Italieners *Amici*, darum möchte es zweckmäfsig seyn, hier Einiges über seine neueste Construction derselben anzuführen, besonders da die englischen ihnen fast ganz nachgebildet sind. Sie ist ihrem Wesen nach das Umgekehrte von der Einrichtung des *Newton'schen* Spiegelteleskops. Die von dem (durch Spiegel und Linse vollkommen erleuchteten Gegenstande ausgehenden Lichtstrahlen dringen durch die unten angebrachte Oeffnung einer 12'' langen horizontalen Röhre, treffen da auf einen (durch den Durchschnitt eines Cylinders von $\frac{5}{16}$ '' Durchmesser erhaltenen) metallenen Planspiegel, der um 45° gegen die Axe der Röhre geneigt und durch eine Schraube höher und tiefer zu stellen ist. Von da fallen sie auf einen Hohlspiegel von $1\frac{1}{16}$ '' Oeffnung und von elliptischer Form, so daß von seinen zwei Brennpuncten der eine $2\frac{5}{16}$ '', der andere 12'' von

seiner Mitte entfernt ist. Von hier aus gehen die Strahlen in die Ocularröhre und zum Auge. Da vorausgesetzt wird, daß die von einem Puncte des Objects ausgehenden Strahlen wieder in Einen Punct zusammen treffen, so muß das Object eigentlich in dem Einen Brennpuncte des zweiten Spiegels stehen, und da der Mittelpunkt des Planspiegels, von dem des Hohlspiegels $\frac{1}{10}$ '' entfernt ist, so kann das Object sich noch um $\frac{1}{4}$ Zoll von der Röhre entfernt halten, welches für Handhabung und Beleuchtung desselben ungemein günstig ist. Die Wirkung eines solchen Instruments ist, ungeachtet des Lichtverlustes, welches der im Gange der Strahlen befindliche Planspiegel verursacht, ausnehmend groß und die Resultate, welche *Amici* damit erhalten, sind besonders für die Anatomie der Pflanzen von Wichtigkeit geworden.

Dahin gehören seine Untersuchungen über den Bau und die Saftbewegung in der *Chara vulgaris*, *Caulinia fragilis* und anderen Pflanzen, die er mit den schönsten und naturgetreuesten Abbildungen erläutert hat*). Diese letzteren erlangte er dadurch, daß er

*) Seine ersteren, schon mehr bekannten Arbeiten (vgl. *Gilbert's Ann.* LXVI. 253) stehen im 18ten Bande der *Memorie della Società Italiana* S. 111 ff. Die neueren im 19ten Bande S. 284—286, wo er S. 237 in der Anmerkung sagt: „*Le figure tutte sono state da me delineate colla camera lucida applicata a Microscopio.*“ Ueber *Amici's* Leistungen sagt der Hauptmann von Biela (in *Schumacher's astron. Nachrichten* 1827. Bd. V. No. 120. S. 427): „ich sah bei ihm viele merkwürdige Instrumente, mit Genie erfunden, mit der größten Kunst und der vielleicht höchsten erreichbaren Vollkommenheit ausgeführt... Unter andern ein Spiegelteleskop mit einer senkrecht aufgestellten Röhre, wo oben ein durchbrochener Planspiegel, der nach allen Richtungen beweglich

eine eigene Vorrichtung zum Nachzeichnen der vergrößerten Objecte an dem Instrumente anbrachte. Auch von anderen sind schon dergleichen zu solchem Behuf angewandt worden, wie der kleine *Söntmering'sche* Spiegel und *Wollaston's Camera lucida*, die *Amici* schon früher in einigen Stücken verbessert hatte^{*)}. Aber jene seine neueste Methode ist so sinnreich und eigenthümlich, daß sie um so mehr hier eine Beschreibung verdient, als sie sonst noch gar nicht scheint bekannt geworden zu seyn. Wenn in Taf. I. Fig. 3. *A* die Röhre des Instruments *B* das Ocular vorstellt, so bezeichnet *C* ein daran geschobenes Kästchen; *D* einen aufrechten Planspiegel von rectangulärer Form, der in der Mitte eine Spalte *i* (z. B. von weggenommener Belegung) etwas kleiner als die Oeffnung der Pupille, hat; *E* die Fassung eines vor dem Spiegel befindlichen rechtwinkeligen, gleichschenkeligen Glas - Prisma's. Befindet sich nun unterhalb desselben die Hand des Beobachters mit einem Zeichenstift, so dringen die Strahlen davon durch die untere Seite *gh* des Prisma's ein,

ist, das Bild auffängt und es in einen in der Tiefe angebrachten sphärischen oder parabolischen Spiegel wirft, welcher es durch den durchbrochenen Planspiegel zurück in das Ocular schickt. Hier wird also immer nur der Planspiegel, nicht das Rohr bewegt... Die Objective zu seinen Achromaten schleift *Amici* selbst (eines von 4^{te} Oeffnung) und nimmt sein Flintglas von *Guinand* in Neufchatel.“

- *) Vgl. *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXII. S. 187 und daraus in dem neuen *Gehler'schen* Wörterb. Bd. II. 29. Auch in dem *Edinb. Journ. of Sc.* V. 158, wo der Herausgeber bemerkt, daß ihm anstatt der hierbei nöthigen Glasscheibchen mit vollkommen paralleler Oberfläche, natürliche Spaltungsplatten von Topas, und anstatt der kleinen Spiegel, Krystalle von Rothgülden, Zinkblende, Zinnstein oder Eisenglanz, gute Dienste geleistet.

werden von seiner Hypothenuse *fg* nach *fh* reflectirt, wo sie heraustreten und in den Planspiegel gelangen. Wenn also das Auge bei *i* steht, so wird es mit einem Theile seiner Sehöffnung durch die Spalte das Bild des vergrößerten Objects, zugleich aber auch mit dem andern durch den Planspiegel das (aufrechte) Bild der Hand in das Feld des Oculars projecirt sehen, und daher jenes mittelst des Zeichenstiftes auf einem horizontal liegenden Papiere leicht entworfen werden können. Nach einiger Uebung wird man dazu gelangen, mit dieser Vorrichtung umzugehen und sie den jedesmaligen Umständen anzupassen, wie ich aus eigener Erfahrung versichern kann. Aber bei allen Vorzügen derselben und aller ähnlichen wird man nicht umhin können, einzugestehen, daß sie für das Gesicht anstrengend und ermüdend sind, und der Wunsch nach einer einfacheren und leichteren Methode wird dabei ganz natürlich rege. Ein Vorschlag dazu wird sich aus nachfolgender Betrachtung ergeben. Das, was wir zunächst zu erlangen suchen, ist eine Nachbildung des Objects, wie es sich vergrößert im Brennpuncte des Oculars darstellt. Können wir also dieses Luftbild unmittelbar umzeichnen und projeciren, so wird daraus die vollkommenste Zeichnung hervorgehen. Wie aber dieses zu bewerkstelligen? Man mache in der Ocularröhre in der Ebene des Brennpunctes oder Bildes einen Einschnitt und bringe hier eine äußerst feine Spitze an, die von Außen mit einer Vorrichtung zusammenhängt, welche nach Art eines Storchschnabels construirt ist. Während man nun durch das (horizontal oder vertical stehende) Mikroskop sieht, erblickt man auch die feine Spitze am Orte des Bildes, und diese wird an den Um-

rissen des Gegenstandes sich stetig herumbewegen, indem die Hand mit dem äußern Stift des Storchschnabels auf der Zeichentafel hin und her geführt wird. Diese Methode vereinigt die größte Sicherheit mit der größten Leichtigkeit. Vielleicht bin ich bald im Stande, über das Einzelne der Construction und über wirklich damit angestellte Beobachtungen umständlicheren Bericht zu erstatten.

Metalle und deren Verbindungen.

1. *Chemische Untersuchung einiger Phosphor - Metalle,* vom

Dr. G. Landgrebe,
Privat-Docenten in Marburg.

Phosphor - Arsenik.

Man findet in den chemischen Lehrbüchern mehrere Vorschriften zur Darstellung dieser Verbindung, die nach meinen Untersuchungen selten zu einem genügenden Resultate führen. So findet man angegeben, man solle in einer kleinen Retorte durch behutsames Zusammenschmelzen gleicher Theile Arsenik und Phosphor diese Verbindung erlangen können; allein hier bewirkt der so ungleiche Schmelzpunkt dieser Körper selten eine innige, chemische Verbindung derselben. Noch unpassender habe ich die Vorschrift gefunden, daß man durch Kochen von Phosphor mit Arsenik oder arseniger Säure unter Wasser Phosphor - Arsenik erzeugen könne. Es entsteht zwar hierdurch eine schwarze, zusammenhängende Masse, die ich jedoch für weiter nichts, als für ein Gemenge, eine Umhüllung des fein

zertheilten Arseniks durch den Phosphor, und für nichts weniger als eine chemische Verbindung halte. Daher habe ich diese Substanz auch keiner weiteren Untersuchung unterworfen. — Am besten jedoch kann man den Phosphor-Arsenik auf die Art bereiten, daß man gleiche Gewichtstheile von fein gepulvertem Arsenik und Phosphor in einem kleinen Kolben zusammenbringt, und bei abgehaltenem Zutritte der Luft, erst langsam im Sandbade, zuletzt so stark erhitzt, daß der Boden des Glaskolbens roth glüht, wobei der Arsenik sich vom Boden des Gefäßes erhebt, mit dem dampfförmigen Phosphor verbindet, und an die kältern Stellen des Apparats, den Hals des Kolbens, sich anlegt. Entfernt man alsdann nach dem Erkalten des Gefäßes den Phosphor-Arsenik von den Wänden des Glases, so erscheint er an den Stellen, wo er an letzteren angelegen, mit schwarzer, metallglänzender, immer aber mit matter, dunkelbrauner Farbe. Sein Bruch ist aber ins muschelige übergehend, die Farbe desselben etwas schwarz, metallglänzend. Uebrigens ist er spröde, läßt sich jedoch durch ein scharfes Messer vermittelst Schabens in ein schwarzes Pulver verwandeln. Seine Härte ist gering, steht zwischen Gyps und Kalkspath; denn letzterer wurde nicht mehr von ihm geritzt. In einer Glasröhre mit dem Löthrohr erhitzt fängt er sogleich an zu brennen. Nach dem bald erfolgenden Erlöschen des Phosphor-Flämmchens erfüllt sich die Röhre mit einem weissen Rauche, die sich bildende arsenige Säure legt sich an die Wände derselben an, und wird, so wie der Rückstand des Phosphor-Arseniks durch stärkeres Feuer gänzlich verflüchtigt. Von seinem Verhalten gegen die üblichen Flüsse ist

nichts zu sagen, da seine Flüchtigkeit keine Verbindung mit denselben zulässt. Anführen muss ich jedoch noch, dass, obgleich man in den meisten chemischen Lehrbüchern bemerkt findet, dass der Phosphor-Arsenik sich an der Luft oxydire, und daher unter Wasser aufbewahrt werden müsse, ich diese Eigenschaft an ihm nicht bemerkt habe; denn nicht nur Wochen, sondern Monate lang habe ich ihn an der Luft liegen lassen, ohne die geringste Zersetzung an ihm zu bemerken.

Analysirt habe ich ihn nach zweierlei Methoden: einmal nach *Berzelius*, das andere Mal nach *H. Rose*. Nach der erstern Methode wurde der Phosphor-Arsenik in Königswasser aufgelöst, mit Wasser verdünnt, und mit Bleiessig niedergeschlagen. Das Gemenge von arseniksaurem und phosphorsaurem Blei wurde sodann auf Kohle mit dem Löthrohre behandelt, wobei das arseniksaure Blei theils verrauchte, theils sich reducirte, während das phosphorsaure Blei zu einer Kugel schmolz, und zuletzt krystallisirte. Nach der *H. Rose*-schen Methode dagegen löste ich 8,0000 Gr. Phosphor-Arsenik blos in Salpetersäure auf, was nicht so leicht als im Königs-Wasser erfolgte, jedoch durch längeres Kochen zuletzt vollständig bewirkt wurde. Hierauf wurde die Solution zur Trockne abgedampft, mit einer entsprechenden Quantität vorher gegläuhten Bleioxydes versetzt, und in einem vorher tarirten Platinschälchen einem heftigen Feuer ausgesetzt, wodurch das salpetersaure, arseniksaure und arseniksaure Blei entfernt wurde, und nur das phosphorsaure zurück blieb. Letzteres betrug an Gewicht 10,500 Gr. Darin ist an Phosphorsäure enthalten 2,545 Gr., und in die-

ser wiederum an Phosphor 1,119 Gr. Berechnen wir dieses nun nach Procenten, so sind, wenn in 8 Gr. Phosphor-Arsenik und 1,119 Gr. Phosphor enthalten ist, in 100 Th. Phosphor-Arsenik 13,987 Phosphor enthalten. Der Verlust = 86,013 ist Arsenik.

Nachträgliche Bemerkungen über das Phosphor-Silber.

Ich habe in der zweiten Abtheilung meiner Untersuchungen über die Phosphor-Metalle (s. dieses Jahrbuch Bd. 25, S. 96) angeführt, daß man eine Verbindung des Phosphors mit dem Silber auf die Art erhalten könne, wenn man längere Zeit hindurch einen Strom von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hindurchstreichen lasse. Das auf diese Art gewonnene Phosphor-Silber entspricht der chemischen Formel $4 Ag + 5 P$. — Späterhin habe ich versucht, noch auf eine andere Art Phosphor-Silber darzustellen, welches mir dadurch gelang, daß ich $\frac{2}{3}$ phosphorsaures Silberoxyd (erhalten durch Präcipitation einer salpetersauren Silberoxydsolution mit phosphorsau-rem Natron) vermittelst Kohlenpulver reducirte. Mehrfache Versuche haben mich gelehrt, daß das quantitative Verhältniß am besten so eingerichtet wird, wenn man *einem* Gewichtstheile von gehörig getrocknetem $\frac{2}{3}$ phosphorsaurem Silberoxyde $\frac{1}{4}$ Gew. Thl. Kohlenpulver zusetzt. Setzt man eine größere Quantität Kohlenpulver hinzu, so wird die Kohle nicht vollständig oxydirt; setzt man hingegen eine geringere Quantität Kohlenpulver hinzu, so wird die Phosphorsäure nicht gehörig reducirt. Wendet man einen hessischen Tiegel an, so erfolgt die Reduction sehr leicht schon beim beginnenden Rothglühen des Gefäßes. So

lange der Tiegel noch nicht völlig erkaltet ist, kann man dem in ihm befindlichen Phosphor-Silber, seiner Geschmeidigkeit wegen, durch Druck jede beliebige Form geben; nach dem völligen Erkalten jedoch bildet es eine spröde, lockere, zusammengesinterte Masse von dunkelgrauer Oberfläche, welche letztere durch Feilen in eine silberglänzende umgewandelt wird, so wie eine solche Farbe auch auf dem Bruch erscheint. Die Härte ist gering, denn die Verbindung läßt sich leicht mit dem Messer schneiden; und hierdurch, so wie durch Reiben in einem Möser leicht in ein weißgraues Pulver verwandeln. Für sich in einer Glasröhre erhitzt, wurde das Phosphorsilber zum Theil reducirt, zum Theil drang es, als die Röhre roth glühte, in das Glas, und theilte demselben eine gelbliche Farbe mit, wie solches von den mit Silber gefärbten Glasflüssen bekannt ist. Für sich auf glühenden Kohlen erhitzt, schmolz es sehr leicht, wurde theilweise reducirt, während jedoch die andere Hälfte der dem Versuch unterworfenen Probe selbst durch lange fortgesetztes Blasen nicht von ihrem Phosphorgehalte befreit werden konnte, sondern eine gelbliche Perle bildete, ein Beweis, mit welcher Affinität hier der Phosphor mit dem Silber verbunden ist. — Sehr leicht jedoch geschah die Reduction vermittelt Soda. — Von Borax ward das Phosphor-Silber zum Theil aufgelöst, zum Theile reducirt. Das Glas ward im Oxydationfeuer bei der Abkühlung opalfarben, welche Farbe jedoch durch anhaltendes Feuer verschwand, worauf die Kugel vollkommen hell und durchsichtig zurückblieb, an ihrem Rande das metallische, reducirt Silberkügelchen umhüllend. — Auch vom Phosphorsalze ward es theilweise

reducirt, theilweis aufgelöst. Die Perle erschien dann während der Schmelzung durchsichtig, nahm jedoch nach dem Erkalten eine milchweisse Farbe an.

Analysirt habe ich diese Verbindung auf einfache Art dadurch, daß ich blos das Silber bestimmte, und den Phosphorgehalt aus dem Verluste berechnete. Demzufolge wurden 5,459 Gr. Phosphorsilber mit concentrirter Salpetersäure behandelt, und durch längere Zeit fortgesetzte Digestion die Auflösung vollständig bewirkt. Aus dieser sauren Solution nun ward das Silber durch mässig starke Chlorwasserstoffsäure gefällt. Ehe das präcipitirte Chlorsilber filtrirt ward, wurde die Vorsichtsmafsregel gebraucht, die Solution mit dem Niederschlage vorher erst mässig zu erwärmen, um die Präcipitation vollständiger zu bewirken. Sodann wurde das Chlorsilber filtrirt und mit Wasser ausgewaschen, welches durch einige Tropfen Salpetersäure vorher schwach angesäuert war. Nach dem Trocknen und Ausglühen betrug der Gehalt des Chlorsilbers 4,600 Gr. Darin sind an Silber enthalten 3,465 Gr. Also sind in 100 Th. Phosphorsilber 66,770 Silber und 33,230 Phosphor. — Dieses ist eine neue, zuvor unbekannte Verbindung, und sonach eine solche, worin der grösste Phosphorgehalt vorkommt, denn in dem Phosphorsilber, welches man durch Präcipitation aus einer salpetersauren Silbersolution mit selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas enthält, ist nach meinen früheren Untersuchungen der Phosphorgehalt 15,461 pCt.; sodann in der Verbindung, welche man nach *Pelletier* durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Silber mit 2 Th. Phosphorglas und $\frac{1}{2}$ Th.

Kohle erhält, 20 pCt.; endlich nach meiner eben angeführten Methode 33,230, pCt.

Nachträgliche Bemerkungen über das Phosphor-Kupfer.

Die widersprechenden Resultate, zu denen die Chemiker gekommen sind, wenn sie einen Strom von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas auf eine Solution von Kupfervitriol einwirken ließen, haben mich bewogen, da ich früher darüber ebenfalls Untersuchungen angestellt habe, diesen Gegenstand von Neuem aufzunehmen.

Bekanntlich nahm man zuerst an, daß man Phosphor-Metalle erhalten könne, wenn man einen Strom von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase durch eine Auflösung entsprechender Metallsalze hindurch leite, und daß man demnach auch eine Verbindung von Phosphorkupfer sich verschaffen könne, wenn man eine schwefelsaure Kupferoxydsolution der Einwirkung genannten Gases aussetze. *J. Dumas* fand zuerst (*Ann. de Chim. et de Phys.* XXXI. 121. und dieses Jahrb. 1826. Bd. 2. S. 12), daß selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welches er durch die Einwirkung einer kaustischen Kalilauge bei Siedhitze auf Phosphor erhalten hatte, sowohl in einer salpetersauren als schwefelsauren Kupferlösung einen schwarzbraunen Niederschlag erzeuge; daß von 100 Gas in einer salpetersauren Kupferlösung 37,4 Gas absorbirt wurden, 62,6 Gas zurückblieben; in einer schwefelsauren Kupferlösung aber 37,6 Gas absorbirt würden, und 62,4 Gas in Rückstand blieben, und daß bei beiden Solutionen der Rückstand nichts anders als reines Wasserstoffgas sey. Indess die auf diese Art erzeugten Niederschläge waren nicht weiter untersucht worden;

daher unternahm ich die Analyse eines solchen, welcher durch Phosphorwasserstoffgas in einer Auflösung von Kupfervitriol entstanden war, und theilte das Resultat davon im *Jahrbuch* 1828. Bd. 23. S. 463 ff. mit. — Fast zu gleicher Zeit erschien in *Poggendorff's Ann.* Bd. XIV. S. 183 vom Hrn. Prof. *Heinr. Rose* eine denselben Gegenstand betreffende Abhandlung, betitelt: *über das Verhalten der Phosphorwasserstoffgase gegen Auflösungen von Metallen.* In dieser Abhandlung führt Hr. Prof. *H. Rose* an, daß sich die Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Phosphor gegen metallische Auflösungen auf eine andere Art wie Schwefelwasserstoffgas gegen dieselben verhalten. Während nämlich das letztere in Auflösungen von Metalloxyden Schwefelmetalle und Wasser erzeuge, zersetzten sich dieselben mit Phosphorwasserstoff so, daß das Oxyd zu Metall sich reducire und sich regulinisch abscheide, während der Sauerstoff desselben sich mit den beiden Bestandtheilen des Phosphorwasserstoffgases zu Phosphorsäure und Wasser verbinde. Es bilde sich hierbei kein Phosphormetall, wie man gewöhnlich angenommen habe. Es seyen jedoch nicht viele Metalloxyde, deren Auflösungen auf diese Art zersetzt würden; es seyen vorzüglich nur die, deren Metalle keine große Affinität zum Sauerstoff hätten. Daher würden am leichtesten die Auflösungen der sogenannten 'edlen Metallen' zersetzt; langsamer die Kupferoxydauflösungen, und noch schwerer Bleioxydsolutionen. Namentlich bemerkt er von einer Kupfervitriollösung, daß erst dann eine Schwärzung derselben erfolge, wenn man länger als eine halbe Stunde durch sie das Gas habe streichen lassen. Dann aber fange das reducirte Kupfer an, sich

schnell als ein schwarzes Pulver zu präcipitiren, das beim ersten Anblicke keine Aehnlichkeit mit regulinischem Kupfer zu haben scheine, sich aber beim Trocknen als letzteres erweise. Es enthalte keinen Phosphor, dagegen die abfiltrirte Flüssigkeit die entsprechende Menge Phosphorsäure. *H. Rose* macht selbst auf die Widersprüche aufmerksam, die er auf diese Art gegen *J. Dumas* erhalten hat. Sie sind es, die *Hrn. Dr. Buff* bewogen haben, auch diesen Gegenstand zu beleuchten, indem er seine Resultate in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLI. S. 220 und daraus in diesem *Jahrbuche* 1829. III. 453 mitgetheilt hat. Bei dieser Gelegenheit bemerkt er auch, daß, wenn man einen Strom von Phosphorwasserstoffgas durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer gehen lasse, sich ein schwarzer Niederschlag erzeuge, und daß die Lösung saurer werde, als sie vorher war. Vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreit, mit Chlorcalcium im Ueberschusse vermischt und filtrirt, gebe Ammoniak keinen Niederschlag, welches beweise, daß sie keine Phosphorsäure enthalte. Den schwarzen Niederschlag löste er darauf in Königswasser auf, und verdunstete die Lösung zur Trockne, nachdem sie durch Chlorbarium gefällt war. Der Rückstand in Wasser aufgelöst, wurde durch Schwefelwasserstoff von seinem Kupfergehalt befreit. Ammoniak erzeugte in der abfiltrirten Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt. Da indess der schwarze Niederschlag sich leicht zu zersetzen schien, so glaubte er einer strengen Analyse desselben überhoben zu seyn. — Diese Untersuchungen stehen also im Einklange mit den meinigen, denn auch ich erhielt bei einem ähnlichen

Verfahren eine Verbindung von Phosphorkupfer. — Da indess auch *Buff* diesen schwarzen Niederschlag nicht quantitativ untersucht hat, so glaubte ich um so mehr diese Untersuchung von Neuem vornehmen zu müssen.

Ich bereitete mir daher, wie früher, durch gelinde Erwärmung einer Aetzkallilauge mit Phosphor, einen Strom von Phosphorwasserstoffgas und leitete es durch eine Auflösung von Kupfervitriol. Erst nach Verlauf einer halben Stunde erzeugte sich der schwarze Präcipitat, und als derselbe sich nicht mehr bedeutend zu vermehren schien, filtrirte ich ihn von der Kupferlösung ab, und wusch ihn gehörig aus. Nach dem Trocknen untersuchte ich ihn vor dem Löthrohr und erhielt mit meinen früheren, bereits mitgetheilten Untersuchungen übereinstimmende Resultate. Sodann wurden 6,200 Gran des Niederschlages in kochender Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas der Kupfergehalt ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, getrocknet und hierauf wieder in Salpetersäure aufgelöst. Nachdem das Kupfer vollständig aufgelöst zu seyn schien, und der Schwefel in Gestalt gelber Flocken sich angesammelt hatte, wurden die letztern durch Filtriren gesondert und ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurden sie auf einem Glasscherben verbrannt, wo sie sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, vollständig verflüchtigten; ein Beweis, daß der Kupfergehalt des Schwefelkupfers sich vollkommen in der Salpetersäure aufgelöst hatte. Aus dieser salpetersauren und schwefelsauren Kupferoxydlösung, die bis zum Kochpunct

erhitzt wurde, ward nun das Kupferoxyd durch Aetzkali präcipitirt. Der schwarze Niederschlag wurde dann filtrirt und gegläht. Sein Gewicht betrug 4,050 Gr. Oxyd. Diesem entsprechen 3,232 Gr. metallischen Kupfers. Nach Procenten berechnet, beträgt also der Kupfergehalt dieses Phosphorkupfers 52,129 Kupfer. Das Deficit macht der Phosphor aus, der also hier aus dem Verluste berechnet wurde. Um jedoch sicher zu gehen, wiederholte ich mit der andern Hälfte des Phosphorkupfers den Versuch noch einmal, und erhielt ein mit dem vorigen nahe übereinstimmendes Resultat. Dafs das auf diese Art erhaltene Phosphorkupfer wirklich als solches zu betrachten sey, davon überzeugte ich mich in der Weise, dafs ich die erste Solution, aus welcher das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden war, nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers bis zur Trockne verdunstete, und sodann mit einer entsprechenden Quantität Bleioxyd versetzte. Der Rückstand, mit letzterem innig vermengt, gab mit dem Löthrohr auf Kohle behandelt eine mit Facetten krystallisirende Perle von neutralem phosphorsaurem Bleioxyde. — Indessen beruhigte ich mich hierbei noch nicht. Um Zeit zu ersparen, nahm ich die schon bei den vorigen Versuchen angewandte Kalilauge, nachdem sie vorher filtrirt war, setzte ihr von Neuem eine Portion Phosphor zu und entwickelte durch gelindes Erwärmen das Gas, welches ebenfalls wieder durch eine schwefelsaure Kupferlösung strich. Obgleich der Phosphor sich in dieser Lauge nicht so leicht und schnell, wie bei den früheren Versuchen auflöste, und das sich entwickelnde Gas nicht ganz den bekannten eigenthümlichen Geruch des Phosphorwas-

serstoffgases hatte, so erfolgte doch in der Kupfersolution nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde wiederum ein schwarzer Praecipitat, der sich in seinem Aeufsern nicht im Geringsten von dem bei den früheren Versuchen erhaltenen unterschied, und den ich daher ebenfalls wieder für Phosphorkupfer hielt. Allein wie groß war mein Erstaunen, als ich nach zwei hinter einander angestellten Versuchen jedesmal einen solchen Kupfergehalt erhielt, welcher das volle Gewicht der der Untersuchung unterworfenen Probe ausmachte, und keine Spur von Phosphor enthielt! Bei dem einen Versuche nämlich löste ich 3,250 Gr. des vermeintlichen Phosphorkupfers in Salpetersäure auf, schlug das Kupferoxyd erst durch Aetzammoniak nieder, lösete es in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf, und präcipitirte es daraus wieder durch Aetzkali. Hier betrug das Gewicht des niedergeschlagenen Kupferoxyds 4,012 Gr., welches 3,202 Gr. metallischen Kupfers entspricht. Die Differenz beträgt also hier bloß 0,048 Gr. — Bei dem zweiten Versuche, wo ich 3,000 Gr. des Niederschlags in Salpetersäure auflöste und kochend durch Aetzkali niederschlug, betrug das Gewicht des Präcipitats 3,770 Gr. Oxyd, welches vollkommen 3,000 Gr. metallischen Kupfers entspricht. — Der Ursache dieser Erscheinung auf den Grund zu kommen, möchte jetzt, da *H. Rose* seine geistreichen Untersuchungen über das Verhalten des Phosphors, namentlich zu den Alkalien und alkalischen Erden, bekannt gemacht hat, (*Poggendorff's Ann.* Bd. 12. S. 297 und 543) nicht mehr schwer fallen; da sich nämlich selbst schon beim Digeriren einer schwachen Aetzkallilauge mit Phosphor Phosphorsäure und unterphospho-

rigs saures Kali erzeugt, wie viel mehr mußte dieses bei meinem Verfahren der Fall seyn, indem ich ein und dieselbe Lauge oft und wiederholt auf Phosphor einwirken ließ. Es mußte sich nämlich hierbei außer dem phosphorsauren Kali auch eine bedeutende Quantität von unterphosphorigsaurem Kali gebildet haben. Da jedoch auch noch immer Kali im kaustischen Zustande sich in der Solution befand, so wirkte letzteres auf das unterphosphorigsaure Salz ein, und zersetzte es in der Art, daß sich die unterphosphorige Säure durch prädisponirende Verwandschaft auf Kosten des Wassers zu Phosphorsäure oxydirte, wobei sich Wasserstoffgas entwickelte, von welchem das Metalloxyd reducirt wurde, das sich nun in dieser Weise niederschlug. Daß der auf diese Art erhaltene Niederschlag sich in seinem Aeußern, wie schon früher angeführt, nicht im Geringsten von dem wirklichen Phosphorkupfer unterschied, bleibt immerhin ein bemerkenswerther Umstand, rührt jedoch vielleicht von dem fein zertheilten Zustande des Niederschlages ab. Aus diesen Beobachtungen geht deutlich hervor, daß durch Behandlung einer Aetzkallilauge mit Phosphor kein Phosphorwasserstoffgas (trotz der Versicherung von *Dumas* Jahrb. 1826. Bd. II. S. 12) von einer festen und bestimmten Zusammensetzung erhalten werden könne; daß bei seiner gewöhnlichen Bereitung sich zugleich Wasserstoffgas mit entwickle; daß endlich, wenn durch anhaltendes Digeriren sich eine bedeutende Quantität von unterphosphorigsaurem Kali erzeugt hat, dieses Salz durch das Aetzkali zuletzt dann zersetzt wird, daß sich bloß Wasserstoffgas entwickelt, wodurch dann die Reduction der Metalloxyde bewirkt wird. Wiewohl *H. Rose* auf eine andere Art

(durch Einwirkung von Kalkhydrat auf Phosphor) sein Phosphorwasserstoffgas wie ich bereitete, so könnte doch das auch bei diesem Verfahren sich zuletzt entwickelnde Wasserstoffgas dasselbe bewirkt haben, was im vorliegenden Falle geschah; und es dürfte hieraus wohl der Schluss gezogen werden: dass man zuletzt allerdings bloß regulinische Metallniederschläge erhalte, im Anfange aber, wenn neben dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgase das Wasserstoffgas sich nur in geringer Quantität erzeugt, sich wirklich Verbindungen von Phosphor mit Metallen darstellen lassen, die jedoch in Ansehung ihrer Zusammensetzung keinen bestimmten Gesetzen folgen.

2. *Ueber zwei neue Doppelsalze aus Chlor, Zink und Platin,*

vom

Professor *Hünefeld* in Greifswalde.

Schlägt man aus einer sauren Auflösung des Platins in Königswasser das Platin durch Zink bis so weit nieder, dass die Flüssigkeit zwar noch schön gelb, aber doch viel heller scheint, und dampft etwas ab, nachdem das Platin abfiltrirt worden: so erhält man kleine, sehr glänzende, ziemlich harte, hellgelbe Krystalle, welche, wie wir sehen werden, Platinchlorür mit Zinkchlorid verbunden, ($\text{Pt Cl} + \text{Zn Cl}$) sind. Werden diese kleinen Krystalle abfiltrirt, und wird weiter verdampft, so erhält man anfangs noch einige Partikel dieses Doppelsalzes; die überstehende Flüssigkeit, bis zum Krystallisationspunkte verdampft, liefert aber große, orangenfarbene Säulen, welche leicht Feuchtigkeit anziehen, und ein Doppelsalz darstellen aus

Platinchlorid mit Zinkchlorid ($\text{Pt Cl}_2 + \text{Zn Cl}_2$). Ersteres Salz enthält kein Krystallwasser, das andere ist wasserhaltig.

Vermischt man Zinkchlorid mit Platinchlorid, so erhält man letzteres Doppelsalz unter gewissen Umständen vielleicht auch; ich jedoch erhielt in diesem Falle nur eine orangengelbe Masse, die nicht krystallisirte, und nur ein Gemenge zu seyn schien. Am besten wird das Chloriddoppelsalz erhalten, wenn man den Zink nur so lange in der Platinsolution läßt, bis sich ein gelbliches Pulver zu bilden beginnt. Beim Filtriren, Abdampfen und ruhigen Hinstellen scheiden sich dann wohl einige dennoch bereits gebildete Partikelchen vom Chlorürdoppelsalz aus, die aber leicht geschieden werden können, da das Chloriddoppelsalz leicht auflöslich ist und viel später krystallisirt als jenes. Das Chlorürdoppelsalz wird reichlich gebildet, wenn man das Zink so lange auf die saure Platinsolution einwirken läßt, bis gelbliches Pulver nebst metallischem Platin reichlich gefällt ist. Dann kocht man den gesammten Niederschlag aus, wodurch eine schön goldgelbe Lösung entsteht, filtrirt, dampft ab, und erhält nun beim ruhigen Stehen bald jene schöne Kryställchen des Chlorürdoppelsalzes. Zur Bildung dieser Doppelsalze scheint es wesentlich zu seyn, daß die Platinsolution einen ziemlichen Ueberschuß von Salpeter-Salzsäure enthalte. — Als ich das im Wasserbade bis zur Tröckne verdampfte Platinchlorid in 6—8 Theilen Wasser löste, und einen (dicken) Zinkstab hineinstellte, so entstand anfangs starkes, dann schwaches Brausen, und die Flüssigkeit färbte sich schmutzig bräunlichgelb mit einem Stich ins Grünliche (Platin-

chlorür); das gefällte Platin bedeckte bald das Zink, und hinderte die fernere Einwirkung. Ein neuer Zinkstab setzte die Zerlegung nur langsam fort. Wurde aber ein Stück Zink, was in Schwefelsäure, oder richtiger in schwefelsaurem Zink gelegen hatte, und überall krystallinische Punkte zeigte, genommen: so entstand sogleich heftiges Brausen, und das Platinsalz wurde gänzlich und in wenigen Minuten gefällt. Wurde nun die durch kürzeren Conflict der Platinsolution mit Zink bereitete braune Solution verdampft, so entstand nur eine zerfließliche braune Salzmasse.

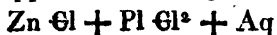
Das in angegebener Weise erhaltene Chloriddoppelsalz krystallisirt in schönen, orangefarbenen Säulen, von der Form des Zirkons; es ist, wie bereits erwähnt, leicht auflöslich in Wasser und Weingeist, und kann durch letzteren vollständig von dem Chlorürdoppelsalze geschieden werden. Es zieht die Feuchtigkeit ziemlich stark an. Die Farbe gleicht am meisten der des chromsauren Natrons. Das Pulver ist schön orangegelb; es hat einen zum Theil den Platin-, zum Theil den Zinksalzen angehörenden styptischen Geschmack. Schwefelsäure zerlegt es leicht, und entwickelt Chlor und Salzsäure. In einer Glasröhre über der Spiritusflamme erhitzt, giebt es Verknisterungs- und Krystallisationswasser, wird braun, dann grau, und entwickelt Zinkchlorid und Chlor.

Von dem bei 25 — 30° getrockneten Salze wurden 1,254 Grammen der chemischen Analyse in folgender Weise unterworfen: In Wasser aufgelöst, wurde das Platin aus der sauren Auflösung als Schwefelplatin gefällt. Diese allerdings unvollkommene Scheidungsart wählte ich nur im Nothfall. Auch hier enthielt das

Filtrat noch etwas Platin aufgelöst, und als es durch Verdampfen concentrirt und weingelb geworden war, zeigten sich gelbe Krystallflimmerchen, die sich wie das oben vorläufig angedeutete Chlorürdoppelsalz verhielten. Dieses und die noch etwas gesäuerte Flüssigkeit wurden abermals mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aber ich erhielt dennoch dadurch keine vollkommene Zerlegung, wesswegen das Ganze vorsichtig eingedampft, in einem etwas hohen Tiegel geglüht wurde. Das aus dem Schwefelplatin durch Glühen gewonnene Platin, so wie der andere Antheil, der wie oben angegeben erhalten worden, wurden mit Salpetersäure digerirt. Das endlich gewogene Platinpulver betrug 0,424 Gr. und demnach waren in 100 Theilen enthalten 33,81 Platin.

Ein neuer Antheil desselben Salzes wurde eine Weile gelinde getrocknet, und davon 1 Gramme der Untersuchung in der Weise unterworfen, daß es in einem eigends dazu geblasenen kleinen Glasgefäße über erst gelindem, dann starkem Spiritusfeuer zersetzt wurde. Das Chlor wurde in Ammoniakliquor geleitet, so daß nichts verloren gehen konnte; das Zinkchlorid ging als Sublimat über. Zuletzt wurde das Chlor durch einen Strom von Kohlensäure aus dem Gefäße in die Flüssigkeit getrieben. Das Glasgefäße wurde dann durch destillirtes Wasser von dem gesammten Inhalte vollkommen befreit. Das mit Salpetersäure digerirte Platinpulver betrug 0,3287 und auf 100 Thl. also 32,87. Das durch salpetersaures Silberoxyd gefällte Chlorsilber betrug 1,429 Gr., worin an Chlor 0,3535, also in 100 Theilen 35,35. Das durch Neutralisation, Fällung mit kohlensaurem Natron u. s. w. und Glühen erhaltene Zinkoxyd betrug 0,1290 Gr. also auf 100 Thl. 12,90,

worin an Zink 10,76 sind. Das Chlor wurde nach dem Verhältniß von $100 : 24,67 = 1,429 : ?$ und das Zink nach dem von $100 : 80,1 = 12,90 : ?$ berechnet. Wird für das Platin das arithmetische Mittel aus den Resultaten obiger Versuche (33,81 und 32,87) genommen, nämlich 33,34 : so sind in 100 Theilen des untersuchten Salzes mithin 33,34 Platin, 10,76 Zink, 35,26 Chlor vorhanden. Das Uebrige ist Wasser. Werden diese Zahlen nach den neueren Atom-Gewichten von *Berzelius* berechnet, so verhalten sie sich wie $1 : 1 : 6$, und das untersuchte Doppelsalz kann also mehreren anderen Platindoppelsalzen analog, durch



bezeichnet werden.

Die Bestimmung des Wassers ist bei diesem Salze ziemlich schwierig, da es leicht feucht wird, und beim gelinden Erhitzen, wenn es vom hygroskopischen und Decrepitationswasser, davon es etwas zu enthalten scheint, befreit werden soll, leicht chemisch gebundenes Wasser verliert. Die Zahlen, welche ich in wiederholten Versuchen erhielt, konnte ich bald zu 7, bald zu 8 Atomen berechnen, so daß ich diesen Punct gelegentlich noch näher feststellen muß.

Das andere der obengenannten Platindoppelsalze ist im kaltem Wasser sehr wenig, im kochenden ziemlich, im starken Weingeist aber so schwer auflöslich, daß es von dem ersteren dadurch geschieden werden kann. Die Auflösung im heißen Wasser sieht goldgelb aus; beim Erkalten fällt der größte Theil wieder nieder, und bildet schöne, goldgelbe, glänzende Körner, deren Krystallform ich nicht deutlich bemerken konnte. Schwefelsäure greift es nur sehr wenig an. Wird es in ei-

nem Kölbchen über Spiritusfeuer erhitzt, so wird es zuerst dunkelorange, dann bräunlichgelb, ohne Wasser zu entwickeln, und bei stärkerem Feuer wird es in Platin, Zinkchlorid und Chlor zerlegt. Dabei bildet es ein schönes Phänomen, was sich an mehrere neuere Thatsachen, die durch eine Veränderung in der Molekül-Lagerung erklärt werden, anschliesst. Die sich bräunenden kleinen Krystalle kommen nämlich in eine starke Bewegung und hüpfen auf und ab, ähnlich dem, was unter andern beim schwefelsauren Kupferoxyd-Kali beobachtet worden (vgl. *Jahrb.* 1829, III. 152); doch wird es hier, umgekehrt, durch die Erwärmung hervorgebracht, und kommt zur Ruhe, wenn das Salz von der Lampe entfernt worden. Bei dieser Krystall-Bewegung tritt aber noch keine merkbare Zerlegung ein. Ueberhaupt erfordert dieses Salz ein stärkeres Feuer dieselbe zu bewirken, als das erstere. Die Solution dieses Salzes gab mit Silbernitrat einen schmutzig fleischfarbenen, die des vorigen Salzes einen hell eyergelben Niederschlag; mit Kupferchlorür geben beide einen schönen gelben Niederschlag, mit Hydrothion-Ammonium geben sie einen mehr oder weniger chocoladenfarbenen Niederschlag. Diese Fällungsproducte sind nicht weiter untersucht worden, dürften aber neue Verbindungen andeuten.

Das goldglänzende, hier in Rede stehende Platinsalz gab, nach hinlänglicher Zersetzung im Feuer, einen Platinschwamm, (der da, wo er am Glas ansaß, einen schönen Metallspiegel darbot) zeigte beim Drücken eine besondere Zähigkeit und enthielt starkglänzende Metallblättchen. Mit Wasser abgespült und mit Salpetersäure digerirt, blieb dieser Schwamm unver-

ändert, und aus 0,267 Gr. Salz wurden 0,128 Gr. Platinpulver erhalten. Es wurde nun 1 Grm. dieses Salzes der eben angeführten Untersuchungsmethode unterworfen, welche ich hier nicht wiederholen will. Es wurden 0,478, also auf 100 Thl. 47,8 Platin erhalten; das aus dem Chlorsilber berechnete Chlor betrug in 100 Thl. 34,6 und das Zink 16,0 Gr. Diese nach den Mischungsgewichten berechneten Zahlen entsprechen ohne bedeutende Abweichung folgender Formel:



so daß dieses zweite Salz, wie oben angegeben, ein Chlorürdoppelsalz ist. Leider hatte ich von diesem Salze zu wenig vorräthig, um die Untersuchung noch einmal wiederholen zu können.

Wahrscheinlich ließen sich in obengenannter, oder in ähnlicher Weise, indem man nämlich saure Platinsolution mit mehreren Metallen, bis zu einer gewissen Einwirkungsgränze, in Conflict bringt, noch mehrere Platindoppelsalze erzeugen, worauf ich gelegentlich meine Aufmerksamkeit richten will.

Zur organischen Chemie.

1. Ueber die organische Analyse und die Methoden, dieselbe zu bewerkstelligen,

von

Henry dem Sohne und A. Plisson.

(Fortsetzung von S. 107.)

Folgendes sind die verschiedenen Wege, diese Elementarbestandtheile nach unserem Verfahren zu erhalten.

Bestimmung des Kohlenstoffs.

Unter allen Elementarbestandtheilen, deren Bestimmung bei der organischen Analyse erfordert wird, bietet die des Kohlenstoffs unstreitig die wenigste Schwierigkeit dar. Man gelangt dazu mittelst Körpern, welche an die zu analysirenden Stoffe hinreichenden Sauerstoff abzutreten im Stande sind, um ihren Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandeln, wozu sich am meisten das Kupferoxyd, das Quecksilberoxyd und das chlorsaure Kali eignen.

Wir wenden, je nach den verschiedenen Zuständen und der Beschaffenheit der organischen Substanzen, das Kupferoxyd oder das chlorsaure Kali, fast immer beide zugleich, wie schon erwähnt wurde, an.

Erörtern wir jetzt, wie man den Apparat anzuordnen hat, je nachdem die Substanzen stickstoffhaltig oder stickstofffrei, fix oder flüchtig sind.

Erstes Beispiel. — Stickstofffreie fixe, oder nicht sehr flüchtige, feste oder flüssige, Substanzen.

Man bringt in die Röhre *AB* Taf. II. Fig. 1. reines chlorsaures Kali, welches mit seinem gleichen Gewichte Sand, der auf die angezeigte Weise präparirt worden, gemengt ist. Man sondert dieses Gemenge vom Uebrigen durch eine Schicht gereinigtes, gestoßenes Glas oder Sand, die man in *BC* anbringt, ab; hierauf bringt man in den Raum *LL'* die organische Materie, welche zuvor sorgfältig bei 100° C. getrocknet und ungefähr mit ihrem fünffachen Gewichte chlorsauren Kali's zusammengerieben, auch, zur Zertheilung des Ganzen, mit einer gewissen Quantität gereinigten Sandes versetzt worden ist. Endlich bringt man nach *K* eine Schicht Kupferoxyd, welches frei von

fremdartigen Stoffen ist, und nach *D* geschmolzenes Chlorcalcium.

Das Oxyd ist unerlässlich, um die Antheile Oel und gekohltes Wasserstoffgas zu zerstören, welche stets in den ersten Augenblicken der Verbrennung entstehen; auch dient es, wenn das chlorsaure Kali noch nicht merklich zersetzt ist, das Gemenge zurückzuhalten und zu verhindern, daß ein Theil desselben in das Ende der Röhre geworfen werde. Bei Vernachlässigung dieser Vorsicht haben die erhaltenen Gasarten stets einen besonderen Geruch, was beim vollkommenen Gelingen der Analyse nicht der Fall seyn darf.

Man erhitzt das Kupferoxyd erst stark bis zum Rothbraunglühen, ohne von Verunstaltung der Röhre einen Nachtheil besorgen zu müssen; dann läßt man die Erhitzung successiv und allmähig bis zur Rothgluth von *L'* nach *L* fortschreiten. Wenn sich kein Gas mehr erzeugt, treibt man die im Apparate zurückgebliebenen Antheile desselben mittelst reinen Sauerstoffgases aus, welches durch Zersetzung des, in das Hintertheil *A* gebrachten, chlorsauren Kali's erzeugt wird.

Anm. Für 0,250 Grammen organischer, mit ungefähr 1,25 Grammen Kalisalz gemengter, Materie, in einer Röhre von 12 bis 14 Zoll Länge und 3 Lin. Durchmesser reichen 0,1 bis 0,2 Litre Sauerstoffgas hin, das rückständige Gas sehr genau auszutreiben.

Das gasförmige Totalproduct, durch Kalilauge geprüft (nicht durch Kali in Stücken, des Kaliumsuperoxydes halber), nachdem es bei bestehendem Druck und in der Temperatur der Atmosphäre gemessen worden, giebt das Volumen der feuchten Kohlensäure. (Um zu verhüten, daß das Wasser nicht ein wenig dieser

Säure auflöse, ist es vortheilhaft, an das Ende der Röhre in *D* einige Stücken reines geschmolzenes Chlorcalcium zu bringen, wo man dann vollkommen trockene Gasarten erhält.)

Durch Berechnung findet man hieraus das Volumen und Gewicht der von Feuchtigkeit befreiten Kohlensäure bei 0° Temp. und 0,76 Meter Druck, und leitet daraus die Quantität des Kohlenstoffs ab.

Man weiß, daß 1 Litre dieses Gases bei 0° Temp. und 0,76 Meter Druck 1,98083 Grammen wiegt, und in 100 Theilen enthält:

Kohlenstoff	„	28,043
Sauerstoff	„	71,987

B e m e r k u n g e n .

Wenn man die Materie mittelst Kupferoxydes verbrennt, und vor dem Gemenge noeh eine Schicht reinen, ungemengten Kupferoxydes anbringt: so verbrennt der aus dem chloresäuren Kali entwickelte Strom von Sauerstoffgas, welcher zu Ende der Operation über das noch heiße Oxyd streicht, die letzten Antheile Kohlenstoff, welche in unverändertem Zustande mit dem reducirten Kupfer in Berührung bleiben könnten; mithin gewährt dieser Strom den doppelten Vortheil, das Gas auszutreiben und allen Kohlenstoff vollständig zu verbrennen. Man sieht sonach, daß bei dieser Operation bloß eine einzige genaue Wägung erfordert wird, die der zu analysirenden Materie; und daß es unnöthig ist, das Volumen der Röhre, oder die Dichtigkeit der hineinzubringenden Körper u. s. w. zu bestimmen.

Zweites Beispiel. — Stickstofffreie, flüchtige, feste oder flüssige, Substanzen.

Da es fast unmöglich seyn würde, die Zersetzung

der flüchtigen Substanzen mittelst chlorsauren Kali's zu bewerkstelligen, so wendet man dazu das reine Kupferoxyd an. Die Röhre Taf. II. Fig. 8 ist eben so eingerichtet, nur muß sie eine etwas grössere Länge haben, um die, in *P* befindliche, Flüssigkeit hinreichend von dem Wärmeherde durch Glas, welches nach *n* und *n'* gebracht wird, scheiden zu können, damit sie sich nur allmählig verflüchtige und nicht eher, als bis das Kupferoxyd, welches in *CL* und *L'L''* zwei Schichten bildet, ins Glühen gekommen ist. Die in *P* befindliche Flüssigkeit befindet sich in einer kleinen gläsernen Blase (*ampoule*) *fdg* Fig. 7 *bis*, welche an einem Ende *g* verschlossen ist, und in welcher sich leicht das Gewicht jener Flüssigkeit mit sehr grosser Genauigkeit bestimmen läßt. Wenn die Substanz fest und sehr flüchtig ist, so bringt man sie in einen kleinen gläsernen Becher (*godet*).

Wenn man das Kupferoxyd rothbraun oder noch stärker geglüht hat, so läßt man den Dampf des Körpers allmählig dazu treten, wo dann die Zersetzung erfolgt. Man beendigt die Operation durch einen Strom Sauerstoffgas, theils um das von der Zersetzung herührende Gas auszutreiben, theils die etwa unangegriffen gebliebenen letzten Antheile des Kohlenstoffs zu verbrennen; denn allerdings können solche zurückbleiben, wenn der beständig zutretende Dampf an gewissen ins Dunkelrothglühen gebrachten Puncten bloss noch Metall anstatt Oxyd antrifft.

Drittes Beispiel. — Stickstoffhaltige, feste und flüssige, fixe oder flüchtige, Substanzen.

Hat man es mit einer fixen Substanz zu thun, so wird die Analyse in derselben Weise, wie bei dem er-

sten Beispiel, ausgeführt, nur dafs es oft vortheilhafter ist, die Materie mittelst Kupferoxydes zu verbrennen. Das Gemenge beider wird Taf. II. Fig. 7 in den Raum von L bis L' gegeben, und vor demselben in KK' blosses Kupferoxyd angebracht. Nach K' bringt man fein zertheiltes metallisches Kupfer zur Zersetzung des Salpetergases oder der salpeterigen Säure. Das so zertheilte Metall, durch Reduction des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgases in einer erhitzten Röhre erhalten, läfst die Zersetzung jener Gase mit gröfserer Sicherheit bewerkstelligen, als man es mit Kupferdrehspänen vermag, wenn man es mit einer sehr stickstoffreichen Substanz zu thun hat.

Die Anwendung des Eisens ist minder zu empfehlen, weil es einen Theil der Kohlensäure zersetzen kann.

Hat man die Röhre solchergestalt angeordnet, so erhitzt man erst das Kupfer, dann das Oxyd, dann successive das Gemeng von L' bis nach L . Die Gasarten streichen über erstgenannte, zum Braunrothglühen erhitzte, Körper und geben dann nur noch Kohlensäure, Stickstoff und Wasser. Man schliesst den Versuch, wie oben.

Für eine flüchtige, stickstoffhaltige Substanz ist die Anordnung blos darin verschieden, dafs dieselbe in eine gläsernen Blase oder ein Becherchen gebracht und von zwei Schichten Oxyd LL' eingeschlossen wird.

Bemerkungen.

Alle Rückstände von Kupferoxyd und zertheiltem Kupfer mufs man aufheben, um sie später in reines Oxyd zu verwandeln. Auch mufs, wenn nach

Maßgabe der angewandten Schichten die Länge der Röhre vermehrt wird, die Verhältnißmenge des chloresauren Kali's im Hintertheile desselben vergrößert werden.

Bestimmung des Wasserstoffs.

Die Bestimmung des Wasserstoffes hat bisher immer entweder durch Berechnung, oder durch ein Aequivalent, d. h. durch die Quantität des bei der Zersetzung gebildeten Wassers, Statt gefunden. Diese Verfahrensart jedoch, auch wenn sie nicht manchen Irrthümern unterworfen wäre, führt doch den Uebelstand mit sich, daß sie nicht auf Messung von Volumen, sondern auf Wägung beruht, so daß sie eine Bestimmung sämtlicher Bestandtheile 'blos nach dem Volumen ausschließt, was nach dem Ausspruche von *Berzelius* ein ungünstiger Umstand ist.

Da wir diesen Uebelstand zu umgehen und auf einem directen Wege zur Bestimmung des Wasserstoffs zu gelangen wünschten; überdieß in Betracht zogen, daß die geringsten Irrthümer bei den Wägungen des Wassers viel größere in dem Volumen des Wasserstoffgases nach sich ziehen müssen: so suchten wir den Wasserstoff direct in gasförmigem Zustande zu erhalten, und der Erfolg krönte unsere Bemühungen.

Folgendes sind in wenig Worten die vorläufigen Versuche, die wir unternommen haben.

Wir suchten das Wasser sowohl durch Eisen, als durch Boreisen zu zersetzen.

Ersteres Metall jedoch, wiewohl in sehr ausgedehnten Schichten und selbst in Windungen, welche eine größere Menge Berührungspuncte desselben darboten, angewandt, zersetzte doch nicht alles dem Versuche

dargebotene Wasser, wiewohl nur eine sehr kleine Quantität desselben dazu genommen wurde, wie auch schon längst *Gay-Lussac* diesen Umstand nachgewiesen hat (*Ann. de Chim. et de Phys.* XLIV).

Ueberdies kann das gebildete Eisenoxyd bekanntlich unaufhörlich durch Wasserstoff wieder zersetzt werden, so daß sich das Wasser fast in demselben Augenblicke wieder erzeugt, als es zersetzt wird.

Den zweiten Körper anlangend, so ist seine Darstellung sehr schwierig, und man erhält durch denselben nur ungenügende Resultate.

Mit der Kohle haben wir ebenfalls keinen gelungenen Erfolg erhalten; und die Anwendung von Phosphormetallen, wie von Phosphor-Eisen, -Zink oder -Zinn haben wir nicht versucht, aus Besorgniß, die Entstehung von Phosphorwasserstoff zu verursachen und hierdurch unsere Resultate zu compliciren. Wir sind daher bei einer Verbindung, in welche Kalium eingeht, und welche leicht darzustellen ist, stehen geblieben, nämlich bei der zweifachen Legirung von Antimon und Kalium, welche von *Vauquelin* angedeutet, dann von *Sérullas* dargestellt und sehr gut beschrieben worden ist.

Bekanntlich zersetzt diese Legirung das Wasser mit größter Leichtigkeit. Um sie zu dem beabsichtigten Zwecke zu bereiten, nimmt man:

Gepulvertes metallisches Antimon

Gepulverten Weinsteinrahm, von jedem 1 Theil

und bringt das genau bewerkstelligte Gemenge beider in eine steingutene Retorte. Man erhitzt bis zum Rothglühen, bis kein Dampf oder entzündliches Gas im Halse der Retorte mehr erscheint, und zerbricht das

Gefäß, wenn es fast erkaltet ist, an einem trockenen Orte. Man sondert mit der scrupulösesten Aufmerksamkeit die Schlacken ab, welche eine Art weisse Salzkruete an der Oberfläche des Korns bilden, und bringt dieses, in Stücken zertheilt, in eine ganz trockene, mit eingeschnirgeltem Stöpsel verschlossene, Flasche.

Bemerkungen.

Diese Operation erfordert viel Vorsicht und Schnelligkeit; auch darf man vorzugsweise zu den Versuchen nur die glänzendste nadelförmige und erst seit kurzer Zeit bereitete Legirung anwenden.

Diese Verbindung ist es, derer wir uns zur Bestimmung des Wasserstoffes bei den organischen Analysen bedient haben. Zu diesem Zwecke verbrennt man die Substanz lieber mittelst Kupferoxydes, als mit chloresaurom Kali, und fängt die Producte über der Legirung auf.

Man könnte sich auch reinen und ganz trockenen chloresaurom Kali's recht wohl bedienen, wenn man die Vorsicht beobachtete, dem Gemeng eine Lage fein zertheilten metallischen Kupfers nachzugeben, welches den überschüssigen Sauerstoff in der Hitze leicht absorbirt und ihn hindert, zu dem Kalium zu gelangen.

Das durch die Verbrennung gebildete Wasser wird durch die Kaliumlegirung zersetzt, und es entsteht zuvörderst in der Kälte Wasserstoffgas und Kaliumoxyd, welches eine gewisse Quantität Wasser unzersetzt absorbirt, dessen Zersetzung erst beim Schmelzen der Legirung in der Rothglühhitze erfolgt. Das nebens diesem Kali noch gegenwärtige überschüssige Kalium kann zu dieser Zersetzung insofern beitragen, als es wahrscheinlich wasserfreies Oxydul bildet.

Da jedoch diese Zersetzung oft unsicher ist, oder erst bei einer Temperatur vor sich geht, welcher die Glasröhren nicht immer zu widerstehen vermögen, so gebrauchen wir die Vorsicht, die Legirung entweder mit zerstoßenem Glas, oder Sand, oder besser mit Flußspath, die sämmtlich zuvor sorgsam gereinigt und calcinirt sind, zu vermengen. Da das Kali starke Neigung hat, sich mit der Kieselsäure, so wie mit dem flußsauren Kalke, zu wasserfreien Körpern zu verbinden, so wird das Wasser in dieser Weise gänzlich zersetzt, wofern eine hinreichende Quantität Kalium vorhanden ist; überdies bedarf es dann keiner sehr erhöhten Temperatur, um die Schmelzung zu bewirken.

Erstes Beispiel. — Stickstoffhaltige oder stickstofffreie, fixe, oder wenig flüchtige Substanzen.

Man bringt nach *AB* Taf. II. Fig. 7 ein warmes Gemenge von Kupferoxyd und gereinigter geglühter Kohle, um zur Kohlensäure-Entwicklung zu dienen, nach *C* Glas, nach *LL'* die bei 100° C. getrocknete, und mit frisch geglühtem und noch ungefähr 35° C. warmen Kupferoxyd gemengte, organische Materie. Vor dem Gemeng in *L'K* bringt man bloßes Oxyd und, wenn die Materie stickstoffhaltig ist, zertheiltes Kupfer, was jedoch vielleicht überflüssig ist, an.

Endlich, wenn alle Substanzen möglichst schnell und in einer trockenen Atmosphäre eingebracht sind (die Operation erfordert bloß einige Minuten), mengt man, ebenfalls sehr schnell, in einem ganz trockenen eisernen Mörser Kaliumlegirung und feines, zerstoßenes Glas oder flußsauren Kalk, welche frei von Feuchtigkeit sind, zusammen, bringt dieses Gemenge nach *KK'D* und lutirt die Röhre *ef* an.

Bemerkung.

Es ist zweckmäßig, zwischen dem Hintertheil der Röhre und dem zu analysirenden Gemeng in *CL* einen kleinen Antheil der gemengten Legirung anzubringen, um die Theilchen der Feuchtigkeit zu zersetzen, welche zurückfließen könnten.

Man erhitzt zuerst das Kupfer, das Oxyd und successive das Gemenge, letzteres aber vom Ende *L* aus, so daß das Gas und das ganze Wasser über die Legirung hinstreicht. Wenn sich nichts Merkliches mehr von Gas entwickelt, so erhitzt man die letztere von *K* nach *D* und schmilzt sie. Während die Röhre noch heiß ist, — denn sie muß so erhalten werden, weil sie beim Erkalten immer zerbricht — erhitzt man schnell das Hintertheil, wo dann die sich entbindende Kohlensäure die letzten Antheile Wasserstoff aus der Röhre austreibt.

Jetzt ist die Operation beendigt, man überläßt die Röhre sich selbst und sucht den Wasserstoff in den gasförmigen Producten entweder durch das Eudiometer oder durch Chlor auf.

Das Gelingen dieser Operation hängt davon ab, daß man die Hitze gehörig regirt, daß das ganze gebildete Wasser über die Legirung hinstreicht, so wie von der Sorgfalt und Schnelligkeit, mit der man die Mengung und das Einbringen der Substanzen in die zuvor stark im Feuer getrocknete Röhre betrieben hat, damit keine Feuchtigkeit mit hineingebracht werde.

Zweites Beispiel. — Stickstoffhaltige oder stickstofffreie, flüchtige Substanzen.

Man bringt in das Hintertheil *AB* Taf. II. Fig. 8 das bekannte Gemenge, dann nach *C* ein wenig gemengtes

ter Legirung und viel mehr nach $L'L'D$; zwei Schichten Kupferoxyd und, bei Stickstoffgehalt der Substanz, metallisches Kupfer nach $n'L'$ und nL ; endlich nach P die flüchtige Materie in der gläsernen Blase oder dem Becherchen, in hinreichendem Abstände zwischen beiden Oxydschichten.

Nachdem man zuvor das Kupfer, so wie das Oxyd, erhitzt hat, verflüchtigt man allmählig die Materie in der Blase. Die Dämpfe streichen über jene Körper hin, zersetzen sich, und das Wasser wird vom Amalgam aufgefangen, wo es die oben besprochene Zersetzung erleidet. Man muß möglichst von Unten nach Oben erhitzen, um das ganze Wasser in den Theil $L'D$ streichen zu lassen, wo sich das größte Quantum des, mit Glas oder Flußspath gemengten, Amalgams befindet.

Man analysirt die Gasarten wie oben, nachdem man den etwa in der Röhre gebliebenen Rückstand derselben ausgetrieben hat.

Diese Gasarten bestehen aus atmosphärischer Luft, Stickstoffgas, Wasserstoffgas, kohlensaurem Gas und Kohlenstoffoxydgas, welches von partieller Zersetzung der Kohlensäure durch die angewandten Substanzen herrührt.

Die Analyse derselben ist leicht zu bewerkstelligen. Wir werden das Verfahren dazu bei den Beispielen beschreiben, die wir als Belege zu dieser Arbeit anführen werden. Man sucht übrigens nur den Wasserstoff dabei auf.

Drittes Beispiel. — Zusatz für den Wasserstoff.

Wenn man es mit flüchtigen Substanzen zu thun hat, so nöthigen, theils die Quantität der verschiedenen

einzubringenden Schichten, theils die Entfernung, in welche man die Glasblase von den Oxydschichten bringen muß, um die Hitze derselben nicht unmittelbar darauf einwirken zu lassen, eine so lange Röhre anzuwenden, daß es schwer hält, sie ohne Unfall in allen ihren Puncten zu erhitzen; und dieses hat uns veranlaßt, *vorzugsweise* für den Wasserstoff eine etwas verschiedene, aber weit vortheilhaftere und immer auf den nämlichen Principien beruhende, Anordnung unseres Apparates zu treffen.

Die gewöhnliche Röhre Taf. II. Fig. 9 ist in *n* verengert. Man bringt die Glasblase nach *A*, wenn man es mit einer flüchtigen Substanz zu thun hat, und nach *AB'* laues Kupferoxyd, welches von der Blase durch eine hinreichende Menge gestossenes Glas geschieden ist; oder auch, wenn die Substanz fixer Natur ist, mengt man sie mit dem Kupferoxyd, bringt dieses Gemenge nach *AB* und bedeckt es in *B'* mit einer Schicht von bloßem Oxyde; jetzt erst zieht man die Röhre an der Lampe aus, um ihr die beschriebene Form zu geben, und bringt nach *CD* das Gemenge der Legirung mit Glas oder Flusspath.

Man giebt der Röhre eine gewisse Neigung und erhitzt sie darauf. Wenn die Zersetzung der organischen Materie beendigt und das erzeugte Wasser ganz über die Legirung hinweggestrichen ist, so schmilzt man den Theil *n* mittelst einiger glühender Kohlen mit dem Löthrobre zu, um es blos noch mit dem Theile *CD* der Röhre zu thun zu haben. Man schmilzt die Legirung successive von unten nach oben, vermindert das Feuer, wenn Alles beendigt ist, und läßt ganz trockenes kohlenaures Gas mittelst einer kleinen Hülfsröhre *EFG*

eintreten, die in den Stöpsel nahe bei der Entbindungsröhre *ef* einmündet. Diese Kohlensäure wird entweder aus einem Gemenge geglühter Kohle und Kupferoxydes, welche noch heiss gemengt und in die Röhre eingebracht worden sind, oder noch besser durch Zersetzung von Kalibicarbonat entwickelt, und über Chlorcalcium, welches den Theil *FG* anfüllt, streichen gelassen.

Die Kohlensäure verdrängt durch ihre Schwere leicht das rückständige Wasserstoffgas und nöthigt es, durch die Röhre *ef* unter die Glocken zu treten. Nach Austreibung alles Wasserstoffgases entfernt man die gasförmigen Producte, um sie der Analyse zu unterwerfen.

Wenn man auch mit ganz kleinen Quantitäten, zuvor getrockneter, oder wenn man lieber will, in einem genau bekannten hygroskopischen Zustande befindlicher, Materie operirt: so erhält man doch hinreichend große Volumina, um keine merklichen Irrthümer besorgen zu dürfen; denn Volume Wasserstoff von 3 bis 4 Millimeter fallen noch nicht merklich ins Gewicht.

Dieses Mittel läßt nach unserem Dafürhalten constantere Bestimmungen zu, als man durch das Gewicht des gebildeten Wassers erhält, und gewährt überdies den Vortheil, daß man es mit vergleichbaren Volumen zu thun hat.

Man ist auf diese Weise im Stande auch sehr kleine Quantitäten Wasserstoff, vielleicht sicherer als durch das von Ure (*Ann. de Chim. et de Phys.* XIII) zu diesem Zwecke vorgeschlagene Quecksilberchlorür, nachzuweisen.

Versuche zur Prüfung dieses Verfahrens.

Um die Genauigkeit dieses Verfahrens beurtheilen zu können, war es unerlässlich, dasselbe vorläufig auf Körper anzuwenden, in denen der Gehalt an Wasserstoff genügend bekannt war. Wir untersuchten demzufolge, ob bekannte Gewichte reinen Wassers uns mittelst desselben genau das Volumen Wasserstoff liefern würden, welches sie enthalten mußten. Zu diesem Zwecke wurde in die Röhre Taf. II. Fig. 1 eine Glasblase, welche ein bekanntes Gewicht reinen Wassers enthielt, zwischen zwei Schichten *CL*, *L'K* mit Glas gemengter Legirung gebracht; und das Hintertheil der Röhre mit einem zur Entwicklung trockener Kohlensäure geeigneten Gemeng angefüllt.

Durch allmälige Erhitzung des Wassers, dann gehörige Schmelzung der Legirung, wurde das Wasserstoffgas erhalten und die letzten Antheile desselben durch die Kohlensäure ausgetrieben.

Die Blase wurde in das Hintertheil *B* Taf. II. Fig. 5 gebracht und vor ihr eine Schicht wie oben mit Glas gemengter Legirung *AX'* angebracht. Es wurde Hitze gegeben und geschmolzen, und nach beendigter Operation wurden die letzten Antheile Wasserstoff durch einen ganz trockenen Strom von atmosphärischer Luft oder kohlensaurem Gase, durch Druck auf die mit einem Hahne *X* versehene Blase *M*, die mit der Mündung der Röhre in Verbindung stand, ausgetrieben.

R e s u l t a t e .

Reines Wasser lieferte bei 0° C. Temp. und 0,76 Meter Druck*).

*) *Eau pure à 0° 076 à 0° et à 0^m,76 (unstreitig Druckfehler).*

Wasser		Wasserstoff		
Grammen	Litres	Grammen		
0,251	0,314	an Gewicht	0,0280	anstatt 0,0279
0,249	0,313		0,0279	0,0277
0,350	0,430		0,0383	0,0389
0,250	0,320		0,0285	0,0278

Um uns zu überzeugen, wie weit der Irrthum gehen könnte, den die Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft durch die Legirung mit sich bringen könnte, wenn man übrigens unter den günstigsten Umständen operirt, (d. h. schnell und in einer möglichst trockenen Luft) stellten wir Versuche an, deren mittleres Resultat war, daß 40 Grammen mit Glas oder Flusspath gemengter und in einer trockenen Röhre erhitzter Legirung 0,011 bis 0,014 Litres Wasserstoffgas bei 0° lieferten. Dieses giebt an Gewicht ungefähr 0,001 oder 0,0012 Grammen, was ein sehr geringfügiger Irrthum ist, der noch dazu noch kleiner werden kann, insofern wir gewöhnlich nur ungefähr 30 bis 25 Grammen Legirung auf 0,25 Grammen organischer Materie anwenden*).

Anmerkungen.

Wenn man, um die Operationen nicht zu vielfältigen, bei einem und demselben Versuche den Kohlenstoff und Wasserstoff zugleich erhalten will, so wird es unerläßlich seyn, von der bekannten Methode der Wägungen Gebrauch zu machen; indem man das Wasser in reinem, geschmolzenem Chlorcalcium von ganz genau bekanntem Gewicht auffängt. Die Gewichtszunahme nach dem Versuche giebt die Quantität des erhaltenen Wassers, woraus man das Gewicht des Wasserstoffs berechnet. Das kohlensaure Gas wird

*) Der Operirende wird jene Ursache der Wasserstoffvermehrung annäherungsweise in Rechnung bringen müssen.

trocken in die Glocken übergahen. Die Substanzen müssen aber ebenfalls bei dieser Methode ganz frei von Wasser angewandt werden; man muß mithin das Kupferoxyd frisch geglüht oder das chloresaure Salz gut ausgetrocknet anwenden, ebenso die anderen Substanzen; endlich muß die organische Materie bei 100° C. getrocknet seyn.

Man wird so viel wie möglich den Gebrauch von Stöpseln vermeiden, um Absorption des Wassers zu verhüten, und sie durch Verlöthen oder Kautschuk-Kitte ersetzen.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff kommt in einer großen Menge organischer Substanzen, aber in sehr veränderlicher Quantität, vor. Die Gegenwart desselben giebt sich fast immer durch Bildung gewisser ammoniakalischer Producte bei Zersetzung dieser Substanzen im Feuer oder auch durch Erzeugung von Berlinerblau auf Zusatz von Eisenoxydsalz zu der Lauge, welche die zuvor mit Eisen und Kali geglühte Substanz liefert, zu erkennen. Diese Kennzeichen sind nicht immer ausreichend, wenn der Stickstoff in sehr kleiner Menge vorhanden ist, auch können sie nicht zur Bestimmung seines quantitativen Verhältnisses führen.

Gewöhnlich bestimmt man das Volumen des Stickstoffs direct, indem man das, von Zersetzung der organischen Verbindung durch Kupferoxyd herrührende, Gasgemeng über zum Rothglühen erhitztes metallisches Kupfer streichen läßt. Die Oxydationsstufen des Stickstoffs, die sich gebildet haben, werden hierdurch zersetzt und der vom Sauerstoff befreite Stickstoff in gasförmigem Zustand aufgefangen.

Pelletier und Dumas (Ann. de Chim. et de Phys.) weisen die Gegenwart von Spuren des Stickstoffs nach, indem sie das Gas in einer möglichst neutralen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auffangen, worin durch Erzeugung einer geringen Menge Ammoniak sofort ein schwärzlicher Niederschlag erfolgt.

Das Verfahren, dessen wir uns bedienen, unterscheidet sich kaum von dem gewöhnlich angewandten. Wenn es jedoch galt, bloß den Stickstoff aufzusuchen, ohne Berücksichtigung der anderen Bestandtheile, so haben wir auch mit Vortheil mehrere andere Stoffe die Stelle der metallischen Kupferdrehspäne vertreten lassen. So haben wir feine Eisenfeile, trockenes Schwefelbarium, Eisenoxyd, stark geglühete Kohle u. s. w., oder auch fein zertheiltes metallisches Kupfer, durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoffgases erhalten, angewandt. Bei minder fein zertheiltem Zustande des Kupfers haben wir bemerkt, daß sehr stickstoffreiche Substanzen Salpetergas oder salpeterige Säure entweichen ließen, wofern nicht die Schicht des Kupfers sehr ausgedehnt war, und *Sérullas* hat sogar bei der Analyse des Cyanchlorids (*perchlorure de cyanogène*) nie alle salpeterige Säure mittelst des metallischen Kupfers zu zersetzen vermocht.

Erstes Beispiel. — Fixe Substanzen.

Um den Stickstoff zu erhalten, bringen wir in das Hintertheil *AB* der Röhre *Taf. II. Fig. 1* Bicarbonat von Kali; dann von *L* bis *L'* das Gemenge der organischen Materie mit ganz reinem (von Salpetersäure freiem) Kupferoxyd; dann von *L'* bis *K* Kupferoxyd, und von *K* bis *D* Eisen, oder Eisenoxyd, oder fein zertheiltes metallisches Kupfer, oder endlich Schwefel-

Schwefelbarium (durch Calcinat ion eines Gemenges von Kohle und schwefelsaurem Baryt erhalten). Man treibt zuerst die Luft durch die Kohlensäure aus, welche das Bicarbonat durch Erhitzung liefert, und bewerkstelligt, sobald dieses Gas rein am Ende des Apparats hervortritt, die Zersetzung der organischen Materie auf die angezeigte Art, indem man zuerst *DK*, dann *KL'* und so successive weiter erhitzt, so daß die Gasarten stets über diese, in stark erhitztem Zustande befindlichen, Körper hinstreichen. Man treibt die letzten Antheile des Gases abermals durch Kohlensäure aus, welche aus dem unzersetzten Rückstande des Bicarbonats entwickelt wird.

Das gesammte Gasgemenge giebt, nach Behandlung mit Kalilauge und Zuziehung der chemischen Untersuchung, das Volumen des Stickstoffs. Bei Anwendung von Eisen erhält man manchmal ein wenig Kohlenstoffoxydgas.

Dasselbe ist bei der Kohle der Fall. Dann muß man die, zuvor von der Kohlensäure befreiten, Gasarten mittelst des Eudiometers analysiren.

In Ermangelung von Schwefelbarium kann man Schwefelstrontium oder Schwefelcalcium u. s. w. anwenden, welche sämmtlich gewöhnlich noch schwefelsaures Salz enthalten, das jedoch auf die Resultate von keinem nachtheiligen Einfluß ist.

Zweites Beispiel. — Flüchtige Substanzen.

Wenn man es mit einer Substanz von dieser Beschaffenheit zu thun hat, so bringe man sie in der Glasblase nach *LL'* Taf. II. Fig. 1, zwischen die beiden Schichten Kupferoxyd, und trage Sorge, stets so zu erhitzen, daß die Dämpfe genöthigt werden, über den,

nach dem Ende der Röhre zu liegenden, dem Hintertheil entgegengesetzten, Theil der Röhre zu streichen.

Z u s ä t z e.

Will man Stickstoff und Kohlenstoff zugleich bestimmen, so treibe man zuerst die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch Sauerstoffgas aus, lasse dann die von der Zersetzung herrührenden Gasarten über fein zertheiltes Kupfer oder über Eisenoxyd streichen, aber nicht über Eisen oder Schwefelbarium.

Die zuletzt durch das Sauerstoffgas ausgetriebenen Gasarten werden hiermit vereinigt, und das erhaltene Gasgemenge dann leicht durch Kalilauge, durch das Eudiometer u. s. w. analysirt.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Unter allen Elementarbestandtheilen ist der Sauerstoff vielleicht derjenige, dessen Bestimmung die meisten Schwierigkeiten darbietet.

Begreiflich zwar, wenn alle vorstehenden Methoden frei von Unsicherheit wären, könnte man die Menge des Sauerstoffs durch die Differenz finden, indem man die anderen dargestellten Bestandtheile addirte und die Summe derselben vom ursprünglichen Gewichte der zersetzten Substanz abzöge. Allein wiewohl diese einfache Methode an sich ausführbar und oft ziemlich genau ist, so ist doch nöthig, eine Gegenprobe für die erhaltenen Resultate zu haben, die zur Controlé derselben dienen könne. Diese Gegenprobe erhält man entweder durch Wägung oder durch andere indirectere Mittel.

Man kann solchergestalt den Sauerstoff bestimmen:

- 1) Durch den Gewichtsunterschied zwischen den

Producten der Operation und der angewandten Materie; Hierbei jedoch muß man der erlangten Resultate zunehmend sicher seyn.

2) Durch Wägung, indem man das Gewicht der Röhre vor und nach der Operation in Rechnung nimmt; dann der Gewichtsverlust kommt auf Rechnung des Gewichts der organischen Substanz und des vom Kupfer gelieferten Sauerstoffs. Nun findet man aus der Menge der Kohlensäure und des Wassers, die man erhalten hat, die Quantität Sauerstoff, welche theils von der organischen Materie, theils vom Kupferoxyd hergegeben worden ist; man kennt durch Wägung das Gewicht des letztern; und findet mithin in der Differenz die Quantität Sauerstoff, welche die zersetzte Substanz geliefert hat.

Anm. Man muß sich bei diesem Verfahren wohl vor Irrthümern bei Wägung der Röhren hüten; überdiß gegen die Feuchtigkeit sicher stellen, die sich während dieser Operation auf ihrer Oberfläche absetzen kann, so wie gegen fremdartige Körper aus den Kohlen, die sich während der Zersetzung daran anheften können. Auch müssen die geringsten Umstände dieser Art das Gelingen dieser, dem ersten Anscheine nach einfachen, Verfahrensart hindern.

3) Auch die Quantität metallischen Kupfers, welche bei der Verbrennung gebildet worden ist, führt zur Berechnung des Sauerstoffs; da es möglich ist, dasselbe mittelst concentrirter Schwefelsäure, wovon es nicht angegriffen wird, vom rückständigen Oxyde zu trennen, überdiß die Menge desselben sich auch noch auf andere Weise würde auffinden lassen, indem man nämlich das Gewicht des ganzen Gemenges aus redu-

cirten und noch oxydirt gebliebenen Kupfer bestimmt, dann es mit Salpetersäure behandelt, sehr stark calcinirt, und die Gewichtszunahme, als von Wiederoxydierung des reducirten Metalls abhängig, in Rechnung bringt.

4) Man gelangt auch zu dieser Bestimmung, indem man die Reduction des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgas vollendet und hiernach den ersten Verlust von Sauerstoffgas berechnet.

5) Endlich, auf umgekehrtem Wege, indem man das metallische Kupfer durch Sauerstoffgas, welches sich in zwei, als Gasometer dienenden, Glocken befindet, wieder oxydirt. Wenn diese Wiederoxydierung vollständig zu Stande gekommen ist, so bestimmt man den absorbirten Antheil des Sauerstoffs nach dem Volumen und schließt von hieraus auf die Quantität Kupfers, welche zuerst reducirt war, und mithin auch auf die Quantität Sauerstoff, die es hergegeben hatte. Diese sinnreiche Methode, welche von *Dumas* herrührt, erlaubt, den Sauerstoff nach dem Volumen zu bestimmen, macht jedoch nöthig, einen Hilfsapparat mit der Röhre zu verbinden und hält die Operation auf.

Um uns nicht von unseren Principien zu entfernen und ebenfalls die Messung auf Volumina zu bringen, haben wir zu verschiedenen Mitteln hinsichtlich der Bestimmung des Sauerstoffs, entweder auf directem Wege, oder mittelst eines gasförmigen Aequivalents, unsere Zuflucht genommen.

Unsere ersten Versuche wurden mit Quecksilberchlorür und Chlorsilber oder Chlorblei angestellt. Bloss bei letzterem blieben wir Anfangs stehen.

In Erwägung der Leichtigkeit, mit welcher das

Chlor den Wasserstoff zu entziehen vermag, in welcher Hinsicht schon *Ure* dasselbe in Anwendung gezogen hat, glaubten wir durch Zusatz einer gewissen Verhältnismenge ganz gereinigter und ganz trockener Kohle zugleich mit Chlormetall zur organischen Substanz die Entziehung des Wasserstoffs einerseits und die Bildung von Kohlensäure und Kohlenstoffoxyd, vermöge Verbindung des Sauerstoffs der organischen Materie mit ihrem eigenen und dem zugesetzten Kohlenstoffe, anderseits bewirken zu können.

Die gänzliche Abwesenheit von Wasser war zum Gelingen der Operation unerlässlich; auch bestand eines der größten Hindernisse, das wir zu überwinden hatten, in der Schwierigkeit, nicht hygroskopische Kohlen zu finden.

In der That wandten wir successive gereinigten und geglüheten Rufs an, Kohle von Korkholz und Graphit, sämmtlich zuvor auf gleiche Weise präparirt und gereinigt; allein immer absorbirten sie so viel Feuchtigkeit, daß die Sicherheit der Resultate dadurch beeinträchtigt ward. Indefs müssen wir doch erwähnen, daß wir in einigen Beispielen, wo wir mit bekannten Quantitäten Wasser operirten, der Wahrheit durch das Verhältniß des Sauerstoffs im Kohlenstoffoxyde und der Kohlensäure ziemlich nahe gekommen sind.

Das sorgsam bereitete und krystallisirte Chlorblei war geschmolzen und gepulvert.

Wir haben selbst von dem Fluor-Chlorblei (*fluor-chlorure*) Gebrauch gemacht, das wir seiner größern Verwandtschaft zum Wasserstoff wegen für vorzüg-

licher hielten; doch schien es uns kein vortheilhaftes Resultat zu geben.

Die unter diesen Umständen in sehr namhafter Quantität gebildete Salzsäure war stets von Wasserdämpfen begleitet, welche der Zersetzung entgangen waren.

Da überdies der Apparat von atmosphärischer Luft zu befreien war, so boten sich andere Hindernisse bei Luftleermachung oder Anfüllung desselben mit Stickgas dar.

Wir gaben daher dieses Mittel auf, um uns an ein anderes minder complicirtes zu halten, welches uns zum Zwecke führte.

Dieses Verfahren gründet sich hauptsächlich auf die vollständige Zersetzbarkeit des chlorsauren Kali's durch Hitze. Dieses ist der Ausgangspunct, welcher zur Bestimmung des Sauerstoffes leitet.

Man nimmt ganz reines gehörig getrocknetes chlorsaures Kali, dessen Zusammensetzung zuvor bekannt ist und wiegt eine bestimmte Quantität davon mit vieler Genauigkeit ab.

Dieses Salz, mit einer hinreichenden Quantität ganz reinen Sandes gemengt, (der zuvor mit dem chlorsauren Kali stark calcinirt worden ist) wird mit der organischen Substanz zerrieben, und das Gemenge nach *LL'* in eine Glasröhre Taf. II. Fig. 1 gebracht, deren Hintertheil *AB* krystallisirtes und reines Kalibicarbonat enthält. Von *L'* bis *K* bringt man ganz reines Kupferoxyd an, welches ebenfalls mit vielem reinen Sande gemengt ist. Man treibt die atmosphärische Luft durch die Kohlensäure aus, zersetzt mittelst Roth-

glühhitze, und treibt die Gasarten vollends durch Zersetzung des letzten Theiles vom Bicarbonat aus.

Wenn das kohlensaure Gas sowohl vor als nach Zersetzung der organischen Substanz rein aus dem Apparate hervorgetreten ist, und wenn die Gasarten von gekohltem Wasserstoffgas und Oel durch das Kupferoxyd gut befreit worden sind, so ist man im Besitz aller erforderlichen Data zum Ansatz seiner Rechnung und zur Bestimmung des Sauerstoffes nach dem Volumen.

Erstes Beispiel. — Fixe oder nicht sehr flüchtige stickstofffreie Substanzen.

Man habe es mit einer Materie dieser Art, wie Zucker, zu thun. Da man durch die vorgängigen Versuche die Quantität Wasserstoff und Kohlenstoff, welche darin enthalten ist, so wie die chemische Zusammensetzung des chlorsauren Kali's kennt, so wird man sagen: der freie Sauerstoff, welcher bei der Analyse der Gasarten erhalten wird, muß, mit dem Sauerstoffe der Kohlensäure und des Wassers, welche durch Zersetzung der organischen Materie entstehen, ein Volumen liefern, welches irgend einem Gewicht äquivalent ist. Reducirt man nun das Gewicht dieses Volumens durch Berechnung auf den Trockenheits-Zustand bei 0° C. Temp. und 0,76 Meter Druck, und zieht das Gewicht des Sauerstoffs davon ab, welches vom chlorsauren Kali herrührt, so wird man die Quantität Sauerstoff erhalten, welche die organische Materie hat liefern müssen.

Anm. Zum Gelingen ist erforderlich, daß das chlorsaure Kali rothglühend erhalten werde, bis kein Gas mehr erscheint.

H ü l f s v e r s u c h e .

Um uns von dem höchst wichtigen Umstande zu überzeugen, daß die angewandte Hitze wirklich die totale Zersetzung des chlorsauren Kali zu bewirken im Stande ist, brachten wir 1 Gramme ganz reines und sorgsam bei 100°C . getrocknetes chlorsaures Kali, mit präparirtem Sande gemengt, in die Röhre Taf. II. Fig. 1, und trieben mittelst Kohlensäure aus dem im Hintertheile befindlichen Kalibicarbonat erst die atmosphärische Luft genau aus. Hierauf ward das Salz mittelst anhaltender Rothglühhitze zersetzt und die letzten gasförmigen Producte wiederum durch Kohlensäure aus dem Hintertheil ausgetrieben.

Das von Kohlensäure befreite Gas, gemessen u. s. w., und analysirt, betrug dem Volumen nach 0,2711 Litres, welches sehr genau die Zusammensetzung des chlorsauren Kali's repräsentirt, wie sie seit langer Zeit von den Chemikern festgestellt worden ist, und uns darthat, daß diese Zersetzung sehr leicht in unserem Apparat erfolgte.

Um uns auch zu überzeugen, ob es möglich sey, durch diesen Strom von Sauerstoff das metallische Kupfer leicht wieder zu oxydiren, welches von dem reinen Kupferoxyde herrührte, das zur Beseitigung der Gegenwart von Oel und gekohltem Wasserstoff in den Gasarten vor dem Gemenge von chlorsaurem Kali und organischer Materie angebracht war, wurde in eine Röhre ein bekanntes Gewicht Kupferoxyd gebracht, und nach seiner Reduction gefunden, daß es in der That in der Hitze den Sauerstoff, den es verloren hatte, wieder zu absorbiren im Stande war, wenn man einen anhaltenden Strom dieses Gases darüber hinweg-

streichen liefs. Es gewährt hierbei einen wesentlichen Vorthail, wenn das Oxyd mittelst Sandes sehr zertheilt ist; widrigenfalls können einige Theilchen Kupfers der Wirkung des Sauerstoffgases entgehen; denn es entwickelt sich bei dieser Wiederoxydirung, welche rasch unter Erscheinung einer Feuersäure vor sich geht, so viel Hitze, daß das Kupfer an manchen Stellen geschmolzen wird, in mitten derer die Oxydation nicht mehr erfolgen kann. Die mechanische Zertheilung mittelst Sandes hilft diesem Uebelstand ab.

Hiernach also wird man dieses Verfahren mit Vorthail zur Analyse der fixen oder flüchtigen stickstofffreien Substanzen anwenden können.

Zweites Beispiel. — Flüchtige stickstofffreie Substanzen.

In der That, wenn man es mit solchen zu thun hat, so bringe man in das Hintertheil *AB* der Röhre Taf. II. Fig. 8 Bicarbonat, nach *CL* ein bestimmtes Gewicht reinen und bei 100° C. getrockneten chlorsauren Kali's, welches mit Sand gemengt ist, nach *Ln* und *n'L'* zwei Schichten ganz reines, mit vielem Sande gemengtes, Kupferoxyd, und zwischen diese nach *P* die gewöhnliche Glasblase.

Nachdem man allmählig die Zersetzung bewerkstelligt hat, indem man die Dämpfe über das Oxyd streichen liefs, erhitze man dieses und oxydire die reducirten Theile aufs Neue mittelst eines Stromes von Sauerstoffgas, welches aus dem chlorsauren Kali *CL* entwickelt wird, indem man es schmilzt und eine, zu seiner gänzlichen Zersetzung hinreichende, Zeit hindurch im Rothglühen erhält.

Die Luft und die erzeugten Gasarten werden, wie schon erwähnt, vor und nach der Zersetzung genau

durch Kohlensäure ausgetrieben. Man analysirt dann die Gasarten, indem man die erörterten Data dabei zu Grunde legt*).

Bemerkung.

Man kann mittelst des chlorsauren Kali's sofort beurtheilen, ob eine zu analysirende Substanz neutral ist oder nicht, d. h. ob Sauerstoff und Wasserstoff sich in den (wenigstens sehr genäherten) Verhältnissen, um Wasser zu bilden, darin finden. Nimmt man nämlich eine, an einem Ende verschlossene, Röhre Taf. II. Fig. 12, an deren anderem Ende eine gebogene Röhre angefügt ist, welche unter Quecksilber in eine Glocke tritt, die ein bekanntes Volumen Luft enthält (Gay-Lussac's Apparat), so wird man zu dieser Bestimmung mittelst einer bekannten Quantität (z. B. 1 Gramme) reinen und trockenen chlorsauren Kali's folgendergestalt gelangen. Wenn das Gas mittelst der angegebenen Vorsichtsmaßregeln von gekohltem Wasserstoffgase, von Oel und dann von Feuchtigkeit gut befreit ist, so wird man nach der Operation außer dem bekannten ursprünglichen Luftvolumen nur noch ein, aus freiem Sauerstoff und Kohlensäure bestehendes, Gasvolumen haben, welches im Ganzen 0,2711 Litre bei 0° und 0,76 Meter Druck beträgt, weil der Sauerstoff sein Volumen beim Uebergang in Kohlensäure nicht ändert.

*) Man könnte vielleicht vortheilhafter Weise das chlorsaure Kali durch ganz trockenes, ohne Salpetersäure erhaltenes, Quecksilberoxyd von bekannter Zusammensetzung ersetzen; allein das Quecksilber oxydirt sich immer merklich wieder in den Röhren, wie wir zu bemerken Gelegenheit gehabt haben, was seine Anwendbarkeit zu dem beabsichtigten Zweck ausschließt.

Drittes Beispiel. — Stickstoffhaltige, fixe und flüchtige, Substanzen.

Die Bestimmung des Sauerstoffgases bei diesen Substanzen mittelst des eben besprochenen Verfahrens bietet einige Schwierigkeiten dar und erfordert gewisse Modificationen. Wir hatten erst gehofft, daß, wenn wir das Salpetergas und die salpeterige Säure über Blattsilber oder gekörntes Silber streichen ließen, ihre Zersetzung erfolgen und bei nachheriger starker Erhitzung dieses Metalls aller etwa aufgenommene Sauerstoff wieder ausgetrieben werden würde; allein es verhielt sich anders, denn das Salpetergas und die salpeterige Säure streichen unzersetzt darüber hin. Wir nahmen hierauf unsere Zuflucht zu gereinigter, sehr stark geglühter und von Feuchtigkeit wohl befreiter, Kohle. Die Anwendung dieses Körpers erfordert einige Modificationen in der Wahl und Ordnung der in die Röhre einzubringenden Substanzen. — Diese Röhre sey zuvörderst die Taf. II. Fig. 10 verzeichnete.

In *AB* befindet sich ein unbestimmtes Gewicht reinen chlorsauren Kali's, in *OH* chlorsaures Kali von genau bekanntem Gewicht, in *DD'* das Gemenge von reinem Kupferoxyde mit der organischen Materie nebst dem bloßen Kupferoxyde. Dieser Theil der Röhre ist von den übrigen durch Glas abgesondert. In *G* befindet sich Chlorkalium, in *V* die, noch heiß in die Röhre eingebrachte, Kohle; endlich in *F* Kupferoxyd. Hat man es mit einer flüchtigen Substanz zu thun, so bringt man wie gewöhnlich nach *n* die Glasblase zwischen zwei Schichten Kupferoxyd.

Man treibt zuvörderst die Luft aus dem Apparate mittelst des chlorsauren Kali's im Hintertheil aus; dar-

auf geht man zur Zersetzung über, bei welcher das gebildete Wasser vom Chlorcalcium zurückgehalten wird, so daß es nicht zur Kohle gelangen kann. Diese wird schwach, und das Oxyd in *T* stark erhitzt, um das sich etwa bildende Cyan zu zersetzen. Ist Alles beendigt, so erhält man diesen Theil *T* fortwährend sehr heiß, nicht aber den, in welchem sich die Kohle befindet; man erhitzt auch das Kupferoxyd und das reducirte Kupfer und zersetzt dann mittelst Rothglühhitze das chlorsaure Kali in *OH*, so daß aller Sauerstoff ausgetrieben wird. Man läßt erkalten und analysirt die Gasarten, welche bestehen: 1) aus Kohlensäure, 2) aus Stickstoff, 3) aus Kohlenstoffoxyd, 4) aus freiem Sauerstoff.

Das reducirte Kupferoxyd in *D*, *D'* und *T* ist wieder oxydirt und in seinen anfänglichen Zustand zurückgebracht worden. Man ist sonach im Besitz aller Data zur Berechnung des Sauerstoffes, da man noch überdies die Quantität des Sauerstoffs kennt, welche an den Wasserstoff getreten ist. Bestimmt man mithin die Gesamt-Quantität dieses Sauerstoffes in der gewöhnlichen Weise und zieht davon die Quantität ab, welche die bekannte Gewichtsmenge des chlorsauren Kali's liefern mußte, so hat man in der Differenz die Quantität Sauerstoff, welche aus der organischen Materie herrührt.

Anm. In der Röhre muß, wie in *Pelletier's* Apparate, die nämliche Quantität Sauerstoffgas nach der Operation bleiben, als nach dem ersten Austreiben der Luft mittelst des Sauerstoffs aus dem Hintertheile der Röhre. Dieses Gas macht dann einen Theil der Pro-

daute aus und compensirt den Verlust, der ohnedem Statt finden würde.

Viertes Beispiel. — Modification.

Wir wählen bei dem vorigen Verfahren die Kohle, weil die Absorption des Sauerstoffs durch das Kupfer oder das Eisenoxyd hindert, diese Körper zur Bestimmung nach dem Volumen anzuwenden; indess macht jener Körper, wie man gesehen hat, mehrere ziemlich complicirte Modificationen erforderlich. Man kann dieselben umgehen, wenn man die Gewichtszunahme des Kupfers bestimmt, was leicht durch eine Wägung geschehen kann, die mit mindern Uebelständen verknüpft ist, als die Wägung des Chlorcalciums. Man nehme z. B. die Röhre Taf. II. Fig. 11. In *AB* befindet sich Kalibicarbonat, um die atmosphärische Luft zu Anfang und das Gas zu Ende der Operation auszutreiben; in *LL'* ein Gemeng aus einem bekannten Gewicht chlorsauren Kali's mit feuerbeständiger Substanz; in *L'P* reines Kupferoxyd; in *K* ein wenig Chlorcalcium zur Absorption des Wassers; endlich in *HH'H''* in einer dünn ausgezogenen Röhre zertheiltes, von Feuchtigkeit ganz freies, Kupfer.

Das Kupfer wird sorgsam vor und nach der Operation gewogen. Die Gewichtszunahme rührt von dem absorbirten Sauerstoffe her.

Da man nun den Sauerstoff des chlorsauren Kali's, den Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der organischen Materie kennt, so wird man alle zur quantitativen Bestimmung erforderliche Data haben.

Addirt man allen Sauerstoff des Wassers, der Kohlensäure und den, welcher vom Kupfer absorbirt worden ist, so wird die Differenz dieser Summe von

dem Sauerstoff, den das gegebene Gewicht des chloresauren Kali's geliefert hat, den Sauerstoff der Materie geben.

Hat man eine flüchtige Substanz zu analysiren, so zersetze man sie durch, mit Sand gemengtes, Kupferoxyd, und oxydire das reducirte Metall wieder durch einen Strom Sauerstoff, welcher aus chloresaurem Kali entwickelt wird, das in trockenem Zustande ganz genau gewogen worden.

Ist die fixe oder flüchtige Materie sehr stickstoffreich, so wird das Kupferoxyd dem chloresauren Kali vorzuziehen seyn; und auch hier wird man die Wiederoxydierung Statt finden lassen.

Dieses Verfahren tritt ein wenig aus den Principien unserer allgemeinen Analysirmethode heraus, da es eine Wägung nöthig macht; indess ist diese Wägung leicht und blos für diesen einzigen Fall erforderlich. Man hat übrigens bei dem Kupfer nicht so wie bei dem Chlorealcium die Gegenwart der Feuchtigkeit oder die Wirkung der atmosphärischen Luft zu fürchten. Uebrigens hat uns dieses Mittel vortheilhafter und bequemer als das andere geschienen.

Bestimmung des Schwefels.

Im organischen Reiche kommen einige Substanzen vor, in welche Schwefel als Bestandtheil eingeht, dessen Menge zu bestimmen nöthig werden kann. Hierher kann man das Kiweis, vornämlich aber die Schwefelsäure rechnen, welche einer von uns in den Saamen gewisser Cruciferen, und namentlich in dem weissen Senfsaamen, entdeckt hat. Diese, in ihrer Zusammensetzung so merkwürdige, Säure bot bei der Analyse fünf Elementarbestandtheile dar, unter wel-

chen der Schwefel ziemlich vorwaltete. Letzterer Körper jedoch ward nicht im gasförmigen Zustande, sondern mittelst Verwandelung in Schwefelsäure und durch Wägung, bestimmt. Wiewohl jeder Bestandtheil sehr wohl erkennbar war, so läßt doch, wegen der großen Verwickelung, die durch die Zahl der Bestandtheile in die Resultate gebracht ward, die (*Journ. de Chim. méd.* 1.*) darüber mitgetheilte Analyse noch etwas zu wünschen übrig. Dieses hat uns veranlaßt, sie wieder vorzunehmen, indem wir zur Aufsuchung dieser Bestandtheile von den im Vorigen erörterten Datis Gebrauch machten und den Schwefel durch ein gasförmiges Aequivalent zu bestimmen suchten. Wir werden diese Analyse in einer Fortsetzung dieser Arbeit mittheilen, worin wir mehrere Beispiele organischer Analyse an verschiedenen Substanzen, mit den zu diesen Operationen erforderlichen Details und Vorsichtsmaßregeln, zu liefern gedenken.

Erstes Beispiel. — Fixe und flüchtige Substanzen.

Zur Bestimmung des Schwefels kann man sich reinen calcinirten Eisenoxydes bedienen, wie bei der Analyse des Schwefelkohlenstoffs. Man bringt zu diesem Behuf ein Gemenge der organischen Substanz mit dem Oxyde und reinem Sande nach *LL'* Taf. II. Fig. 1, eine bloße Schicht Oxyd nach *L'K*, und Chlorcalcium nach *D*. Im Hintertheil *AB* befindet sich trockenes chlórsaures Kali und Sand.

Ist die Materie flüchtig, so bringt man sie in der Glasblase zwischen die Oxydschichten.

Nachdem Alles gehörig angeordnet ist, erhitzt man sorgsam und successive von *K* nach *L* und läßt

*) Vgl. dieses Jahrbuch XLVI. 237.

dann einen Strom von Sauerstoffgas über das sehr stark erhitzte Oxyd streichen.

Der Schwefel und der Kohlenstoff entbinden sich im Zustande von Kohlensäure und schwefeliger Säure, indem auch der Schwefel, der an das Eisen getreten ist, durch die Hitze und den Sauerstoffgasstrom in schwefelige Säure verwandelt wird. Man mengt die trockenen gasförmigen Producte, mißt sie, u. s. w., und scheidet die schwefelige Säure mittelst Borax von der Kohlensäure.

Probeversuch.

Um die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zu beurtheilen, wurde ein Gemenge von 0,1 (Gramme?) geschmolzenen Schwefels mit hinreichenden Quantitäten gereinigter Kohle, Sand und Eisenoxyd in der angezeigten Weise in der Röhre behandelt. Nach der Operation war das, auf den Trockenheitszustand bei 0°C und 0,76 Meter Druck, reducirte Resultat:

Schwefelige Säure im Mittel „ 0,068 Litre.

Anm. Wenn die Substanz stickstoffhaltig ist, so bringt man nach der zweiten Schicht des Eisenoxydes metallisches Kupfer oder Eisen, dann das Chlorcalcium an. Das Metall zersetzt zwar unstreitig außer dem Salpetergas und der salpeterigen Säure auch einen Theil der schwefeligen Säure; der Sauerstoff indess, indem er heiß über das gehörig erhitzte Metall hinstreicht, führt den Schwefel aus dem gebildeten Schwefelmetall wieder als schwefelige Säure mit fort.

Zweites Beispiel. — Fixe und flüchtige Substanzen.

Man kann den Gegenversuch für den Sauerstoff, selbst bei Vorhandenseyn von 5 Bestandtheilen (Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff und Sauer-

stoff), noch mit dem nämlichen Apparate anstellen, indem man blos der Röhre eine grössere Länge giebt und verschiedene Materien dabei anwendet. Man bringe X Taf. II. Fig. 10 *) eine unbestimmte Quantität chlorsauren Kali's, um die Luft aus dem Apparat auszutreiben; nach P trockenes chlorsaures Kali von genau bekanntem Gewichte; von L nach L'L' reines Eisenoxyd, welches mit der organischen Materie gemengt ist, oder, wenn diese flüchtig ist, wo sie sich in einer Blase in O befindet, in zwei Schichten zu beiden Seiten derselben angebracht wird. Nach T bringt man Chlorcalcium, nach R warm geglühte Kohle, nach S reines Eisenoxyd.

Nachdem die Zersetzung der Materie in gewöhnlicher Weise erfolgt ist, gehen die Gasarten trocken über die rothglühende Kohle und das stärker erhitzte Oxyd hin. Die stickstoffhaltigen Verbindungen werden zersetzt und die schwefelige Säure bildet vielleicht Schwefelkohlenstoff; dieser aber, indem er über das Eisenoxyd hingeht, wird seinerseits in Kohlensäure, schwefelige Säure und Schwefeleisen verwandelt.

Man beendigt die Operation durch vollständiges Austreiben *alles* Sauerstoffes aus dem chlorsauren Kali P, welcher zugleich die vollständige Wiederoxydation des Eisens und Verbrennung des von ihm aufgenommenen Schwefels bewirkt.

Man braucht sonach nur noch die Gase zu analysiren, um seine Aufgabe gelöst zu haben. Diese Gase sind:

*) Die Buchstaben entsprechen hierbei in keiner Art der Figur. Auch schon im Vorhergehenden fanden in dieser Hinsicht bedeutende Nachlässigkeiten Statt, die sich jedoch leichter verbessern liessen.

Stickstoff, Kohlensäure, vielleicht Kohlenstoffoxyd, Sauerstoff, schwefelige Säure.

Der schon vorher bekannte Wasserstoff lehrt die Quantität Sauerstoff kennen, die sich mit ihm verbunden hat, und aus dem Gewichte des chlorsauren Kali's ist die Quantität Sauerstoff, die dieses geliefert hat, bekannt. Es bedarf also nur einiger analytischer Gasversuche, um den Sauerstoff der Materie erst dem Volumen, dann dem Gewichte nach zu bestimmen.

Die Kohlensäure, das Kohlenstoffoxyd, die schwefelige Säure repräsentiren nämlich ein gewisses Gewicht Sauerstoff, der Wasserstoff ein anderes Gewicht; addirt man die Summe beider zu dem im Gase vorgefundenen Sauerstoffe, so hat man eine Summe, von der nun bloß noch die bekannte Sauerstoffquantität des chlorsauren Kali's abzuziehen ist. Zum Gelingen dieser Operation ist erforderlich, daß man der Wiederoxydierung der zersetzenden Körper sicher sey. Bei einer nicht stickstoffhaltigen Substanz läßt man die Kohle *R* und das Eisenoxyd *S* weg.

Drittes Beispiel.

Es wird hierbei vortheilhafter seyn, den, schon zur Gegenprobe für Sauerstoff haltige Materien angewandten, Apparat Taf. II. Fig. 11, mit Zuziehung der Wägung in Anwendung zu bringen. Man bringe sonach in das Hintertheil *AB* Kalibicarbonat, nach *LM* chlorsaures Kali von bekanntem Gewichte; dann lasse man das Gemenge von Eisenoxyd und organischer Materie oder bloß chlorsaures Kali(?) folgen; nach *HH'* endlich bringe man metallisches Eisen von bekanntem Gewichte.

Die Gewichtszunahme dieses Eisens wird die Quantität fixirten Sauerstoffes anzeigen.

Der Schwefel des Schwefeleisens wird ebenfalls in schwefelige Säure verwandelt werden. Der zuvor bekannte Sauerstoff des chlorsauren Kali's, der Kohlenstoff und Wasserstoff werden der Berechnung zur Basis dienen, und man wird wie oben zu verlangten Bestimmung durch Analyse des Gemenges aus schwefeligsauerm Gas, Sauerstoffgas u. s. w. gelangen.

Diese beiden letzten Modificationen sind denen ähnlich, welche zur Gegenprobe bei stickstoffhaltigen Substanzen angegeben worden sind.

Nach der gesammten Erörterung dieser Versuche, welche an verschiedenen, festen, flüssigen, neutralen, stickstoffhaltigen u. s. w. organischen Substanzen wiederholt worden sind, erhellt, daß man mittelst des nämlichen Apparates, ohne sich von den aufgestellten Principien zu entfernen, in mehr oder minder leichte Weise dahin gelangen kann, jeden Bestandtheil nach dem Volum zum Vortheile der Vergleichbarkeit der Resultate, zu bestimmen. Allerdings könnte man einen Uebelstand darin suchen, daß wir unter gewissen Umständen sehr mannichfaltige Substanzen zuziehen, die eine ziemlich große Länge der Röhre, (manchmal bis 18 Zoll) nöthig machen; wenn man jedoch erwägt, daß diese Materien nicht gewogen zu werden brauchen, da unsere Methode bloß die Kenntniß des genauen Gewichts der organischen Materie und höchstens des chlorsauren Kali's verlangt, daß es ferner unnöthig ist, die Capacität der Röhren, oder ihr Gewicht zu bestimmen, so wird man jene geringen Uebelstände in keinen Vergleich mit denen setzen, welche die zahl-

reichen Operationen, die bei vielen anderen Verfahrensarten erforderlich sind, mit sich führen. Da es keiner Wägungen bedarf, so ist die Zeit, welche zur Anordnung der Analyse erfordert wird, zu kurz, als daß die Substanzen merklich Feuchtigkeit absorbiren könnten, und überdies ist eine solche Absorption noch selten von nachtheiligem Einfluß. Endlich erlaubt die Wirkung des, über das reducirte, vielleicht noch mit Kohlenstoff gemengte, Kupfer hingehenden Sauerstoffgases, wie in dem *Prout'schen* Apparate, zur vollständigen Zersetzung der Materie und gänzlichen Umwandlung in Kohlensäure zu gelangen.

Erwähntermaßen ist es oft möglich, wenn man die Vielfachheit der Operationen scheut, zwei, drei und vielleicht selbst vier Bestandtheile, (wenn man nämlich den Wasserstoff nach dem gebildeten Wasser bestimmt) durch dieselbe Operation zu bestimmen.

So würde man z. B. in Bezug auf Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff mittelst ganz trockenen chloresäuren Kali's von bekanntem Gewichte leicht das Wasser nach Gewicht, die Kohlensäure und den Ueberschuß von Sauerstoffgas bestimmen können u. s. w.; wir ziehen es indessen vor, höchstens zwei und manchmal nur einen Bestandtheil auf einmal aufzusuchen, um der Genauigkeit der Resultate gewisser zu seyn.

In einem künftigen Artikel werden wir mehrere Beispiele von Analysen mittheilen, nebst den Verfahrensarten, Rücksichten und Vorsichtsmaßregeln, welche dieselben nöthig machen.

Erklärung der Kupfertafel (Taf. II), welche die zur organischen Analyse dienenden Apparate vorstellt.

Fixe, stickstofffreie Materien.

Flüchtige, stickstofffreie Materien.

Für den Kohlenstoff. — Fig. 1.

- AB* Gemenge von Sand und reinem chloresurem Kali.
BC grob gestoßenes, gewaschenes, getrocknetes u. s. w. Glas.
LL' Gemenge von chloresurem Kali mit organischer Materie.
L/K reines Kupferoxyd.
D Chlorcalcium.

Für den Kohlenstoff. — Fig. 8.

- AB* Gemenge von Sand und reinem chloresurem Kali.
BC grob zerstoßenes Glas.
CLn reines Kupferoxyd.
P Glasblase.
n'/L'/L'' reines Kupferoxyd.
D Chlorcalcium.

Für den Sauerstoff. — Fig. 1.

- AB* Gemenge von Sand und Kalibicarbonat.
BC Glas, wie oben präparirt.
LL' Gemenge von chloresurem Kali mit organischer Materie.
L/K reines Kupferoxyd.
D Chlorcalcium.

Für den Sauerstoff. — Fig. 8.

- AB* Gemenge von Sand und Kalibicarbonat.
BC grob zerstoßenes Glas.
CL reines, trockenes, mit Sand gemengtes chloresures Kali.
Ln mit reinem Sande gemengtes Kupferoxyd.
P Blase.
n'/L'/L'' reines, mit Sand gemengtes, Kupferoxyd.
D Chlorcalcium.

Für den Wasserstoff. — Fig. 9.

- AB* Gemeng organischer Materie mit reinem Kupferoxyd.
BB' Kupferoxyd und metallisches Kupfer.
n Verengerung.
CD Legirung von Antimon und Kalium, gemengt mit Flußspath.
EFG Nebenröhre, welche in *E* Kalibicarbonat, in *FG* Chlorcalcium enthält, und durch eine kleinere Röhre mit der großen vereinigt ist.

Für den Wasserstoff. — Fig. 9.

- A* Blase, welche durch Glas in *x* abgetrennt ist.
xB' reines Kupferoxyd.
n Verengerung.
CD Legirung von Antimon mit Kalium, mit Flußspath gemengt.
EFG Nebenröhre.

Fixe stickstoffhaltige Substanzen

Für den Kohlenstoff. — Fig. 7.

AB chlorsaures Kali mit Sand.
BC gestoßenes Glas.

LL' Gemenge der organischen
Materie mit Kupferoxyd oder
chlorsaurem Kali.

L'C Kupferoxyd. *KK'* Eisen-
oxyd*).

Für den Wasserstoff. — Fig. 9.

Dieselbe Anordnung wie oben.

Für den Sauerstoff. (1s Verf.)

Fig. 10.

AB Bicarbonat und Sand.

BO gestoßenes Glas. *HDD'* Ge-
menge der organischen Materie
mit Kupferoxyd. *G* Chlorcal-
cium. *V* Kohle. *T* Kupferoxyd.

Für den Sauerstoff. (2s Verf.)

AB Bicarbonat mit Glas. *LL'P*
Gemenge. *K* Chlorcalcium.
HH'H'' metallisches Kupfer.

**Flüchtige stickstoffhaltige
Substanzen.**

Für den Kohlenstoff. — Fig. 8.

AB chlorsaures Kali mit Sand.
BC zerstoßenes Glas. *CLn* Kup-
feroxyd. *P* Blase. *n'L'* Kup-
feroxyd. *LL''* Eisenoxyd.

Für den Wasserstoff. — Fig. 9.

Dieselbe Anordnung wie oben.

Für den Sauerstoff.

Dieselben Anordnungen wie
vorhin, nur daß sich die Blase,
Fig. 10 in *n*, und Fig. 11 in *M*
befindet.

**2. Ueber Darstellung des Cinchonins und Chinins aus
der bei Bereitung des schwefelsauren Chinins zurück-
bleibenden unkrystallisirbaren Mutterlauge**).**

Sertürner glaubte in der unkrystallisirbaren Mut-
terlauge, welche bei Bereitung des schwefelsauren Chi-
nins aus gelber und rother Chinarinde zurückbleibt, ein
neues eigenthümliches Alkaloid, welches er *Chinoidin*
nannte, und dem er eine ausgezeichnete Wirkung auf

*) Diese Erklärung stimmt wiederum nicht gehörig. F.

**) Zusammengestellt aus einer Abhandlung von Henry d. J.
und Delondre im *Journ. de pharm.* März 1830. S. 144—151
und einer anderen von Guibourt im *Journ. de chim. méd.*
Jun. 1830. S. 353—360 von G. Th. Fechner.

üb. Benützung der Mutterlaugen von schwefelsauren Chinin. 343
den Organismus beimaß, aufgefunden zu haben*).
Henry und Delondre haben jedoch nachgewiesen, daß
Sertürner's Chinoidin in der That nur ein Gemenge von
Cinchonin, Chinin und einer eigenthümlichen, diesen
Alkaloiden, und namentlich dem Chinin, sehr innig an-
hängenden, gelben harzigen Materie**) ist, und haben
zuerst Wege angegeben, diese Alkaloide in reinem
Zustande daraus abzuschneiden. Ein anderes Verfah-
ren zu demselben Zwecke hat ganz neuerdings Guibourt
bekannt gemacht. Wir werden das Wesentliche dieser
Verfahrungsarten hier zusammenstellen.

Verfahren von Henry und Delondre.

Man schüttelt die mit dem 7- bis 8fachen Gewichte
gewöhnlichen Wassers verdünnte Mutterlauge in der
Kälte zu wiederholten Malen mit fein zertheilter thie-
rischer Kohle von starker Entfärbungskraft. Nach
12stündiger Berührung versetzt man die hellgelbe Flüs-
sigkeit***) mit Ammoniak oder einem anderen auflösli-
chen Alkali, wo eine weißliche wasserhaltige (*hydratée*)
Materie niederfällt†), die sorgfältig gewaschen, ausge-
presst und mit kaltem Schwefeläther††) in Berührung

*) *Hufeland's und Osann's Journ.* 1829. H. 1. S. 95 ff.

**) Sie scheint nach diesen Chemikern nicht identisch zu seyn
mit dem gelben Farbestoffe der China, der durch Thon-
erde, Bley- und Zinnoxid gefällt wird.

***) Die gewaschene Kohle giebt bei Behandlung mit einer
Säure eine dunkelgelbe Flüssigkeit.

†) Die alkalische Flüssigkeit ist kaum noch bitter und gelb-
lich, zumal nach Zusatz einer Säure.

††) Kochender Alkohol statt kalten Aethers angewandt gab
kein erwünschtes Resultat; denn nach Abdampfung der
alkoholischen Lösung, selbst nachdem sie zuvor mit thieri-
scher Kohle behandelt worden, blieb nur ein sehr unreines,
braunes, kleberiges, kaum krystallinisches Salz zurück.

gebracht wird. Dieser färbt sich schnell gelblichbraun und läßt ein weißes Pulver ungelöst, das mit Aether gewaschen und in Alkohol gelöst, beim Verdampfen der Lösung reichliche und sehr reine *Cinchoninkrystalle* liefert. In der ätherischen Lösung ist nun noch das Chinin mit der gelben begleitenden Materie zurück.

Um es hieraus zu gewinnen, destillirt man den Aether im Marienbad ab, und schmilzt den gelben, kleberigen, nach dem Erkalten spröden, Rückstand bei gelinder Wärme mit $\frac{1}{3}$ Terpentinöl, da dieses die Neigung besitzt, die gelbe harzige Materie zurückzuhalten. Man setzt darauf bis zur Sättigung und in der Wärme Wasser, das durch Salzsäure geschärft ist, zu; schüttelt die hellgelbe Flüssigkeit mit thierischer Kohle und fällt sie nach dem Erkalten durch Ammoniak; wiederholt das Auflösen in Säure und das Niederschlagen nochmals, und erhält so einen weißen hydratischen Niederschlag, der sich in krystallisirtes schwefelsaures Chinin verwandeln läßt.

Auch ohne Anwendung von Terpentinöl ist man im Stande durch mehrmaliges Auflösen in Säuren und Fällen durch Alkali, das Chinin rein darzustellen; nur muß die sehr verdünnte salzsaure oder schwefelsaure Auflösung des unreinen Chinin's mit einer namhaften Menge thierischer Kohle behandelt worden seyn.

Ferner kann folgendes Verfahren, jedoch mit Verlust, zur Darstellung des Chinin's dienen.

Man fällt die neutrale schwefelsaure Auflösung des mit der begleitenden Materie verunreinigten Chinin's entweder mit neutralem kleesauren Ammoniak oder mit Jodintinctur, welche mit Wasser verdünnt ist, oder mit jodinwasserstoffsauern Kali, oder wäs-

serigem Galläpfelaufguss. In allen diesen Fällen entsteht ein weißer, oder beim Jodin ein gelber, Niederschlag, doch so, daß noch viel Chinin in der Flüssigkeit zurückbleibt. Der Niederschlag wird mit essigsaurem Blei behandelt, das erhaltene essigsaure Chinin gereinigt und durch Ammoniak zersetzt, wo das Chinin niederfällt, welches sich ebenfalls in krystallisirtes schwefelsaures Salz verwandeln läßt.

Viele andere Wege, welche die Verfasser zur Befreiung des Chinin's von der gelben Materie versuchten, gaben kein günstiges Resultat. Sie behandelten die alkoholische oder saure (salzsaure, schwefelsaure, essigsaure) Lösung des unreinen Chinin's mit Bleyoxydhydrat, Zinnoxidhydrat, wasserhaltigem Schwefelblei oder Schwefelquecksilber (*sulfures hydratés de plomb, de mercure*), Thonerdegallert, Magnesia, mehreren Kohlenarten, auflöslichen Bleisalzen u. s. w. in der Hitze, wie in der Kälte, ohne daß ihnen eine Abscheidung der gelben Materie glückte. Auch mißlang der Versuch, diese Abscheidung durch Bleyoxyd, Zinnoxid oder Thonerde, nach Zumengung gewisser Farbstoffe, welche durch diese Oxyde gefällt zu werden vermögen, zu bewirken.

Verfahren von Guibourt.

Man mengt in einer Schüssel 1 Kilogramm Mutterlauge von Bereitung des schwefelsauren Chinins, welche 15° am Aräometer (oder an der Salzwage, *pèse-sel*) zeigt, mit 1000 bis 1200 Grammen filtrirter Kochsalzlösung, ebenfalls von 15° Stärke, läßt unter beständigem Umrühren 10 Minuten lang kochen, das Gemisch sich setzen, decantirt die fast farblose Flüssigkeit und unterwirft den auf dem Boden der Schüssel zurückblei-

benden braunen Absatz zwei neuen eben dergleichen Behandlungen.

Man vereinigt die erkalteten und filtrirten Flüssigkeiten und übersättigt sie mit Ammoniak, wodurch ein sehr reichlicher, vollkommen weißer Niederschlag *A* entsteht. Man filtrirt, und setzt das Salzwasser, welches ohne bitteren Geschmack ist, bei Seite. Den Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser, beschränkt sich jedoch auf zwei Waschungen, da das Waschwasser, welches man als unbrauchbar wegwirft, um so mehr Bitterkeit annimmt, je reiner die Materie wird.

Den Rückstand von Behandlung mit dem Salzwasser löst man in reinem Wasser auf, welches eine vollständige, noch stark bittere Auflösung damit bildet.

Man gießt in kleinen Portionen, unter jedesmaligem Umrühren, ammoniakhaltiges Salzwasser bis zu fast vollständiger Neutralisation hinein, um so, wie bei *Hottot's* Verfahren zur Bereitung des Morphins, den größten Theil der begleitenden Materien, deren Auflösung durch einen Säureüberschuß begünstigt wird, für sich niederzuschlagen. In der That entsteht ein brauner weicher Niederschlag, den man durch Decantation absondert. Man filtrirt die, kaum noch gefärbte, Flüssigkeit und fällt sie vollends durch Zusatz des Restes der ammoniakalischen Salzflüssigkeit. Der, noch sehr reichliche, schwach gelblichweiße, Niederschlag kann mit dem ersten *A* vereinigt werden.

Man behandelt den ersten braunen Niederschlag, den das ammoniakalische Wasser gebildet hat, abermals mit Wasser. Diesmal erfolgt selbst in der Wärme keine vollständige Auflösung mehr; vielmehr bleibt

der Mutterlaugen vom schwefelsauren Chinin u. Cinchonin. 247
eine Materie *B* zurück, welche getrocknet pulverig und
bräunlichgrau ist.

Die sehr braune Flüssigkeit wird wie die vorige
behandelt; d. h. man setzt erst so viel ammoniakhalti-
ges Salzwasser zu, daß sie fast gänzlich entfärbt wird,
und fällt sie dann vollends mit dem übrigen Theile der-
selben Flüssigkeit. Der erste Niederschlag ist so
schwarz und unrein, daß man ihn wegwerfen kann;
der zweite *C* ist gelblich und von einer gewissen
Weichheit.

Man behandelt die beiden vereinigten Nieder-
schläge (*A*) 2- bis 3mal mit kaltem Alkohol von 30° B.,
um das etwa darin enthaltene Chinin aufzulösen, und
destillirt den Alkohol zum Theil ab. — *Guibourt* er-
hielt indeß hierbei bloß Cinchonin krystallisirt.

Den mit Alkohol von 30° B. gewaschenen Nie-
derschlag behandelt man dreimal mit kochendem recti-
ficirten Alkohol, destillirt den Alkohol von der Auf-
lösung zum Theil ab, und läßt sie erkalten, wo reines
Cinchonin herauskrystallisirt, dessen Menge, in Ver-
bindung mit der noch aus der Mutterlauge zu erhalten-
den, bei *Guibourt's* Versuchen sich auf ungefähr 12 Gros
von 1 Kilogramme Mutterlauge schwefelsauren Chi-
nins schätzen ließe.

Von den mit *B* und *C* bezeichneten Producten er-
wähnt *Guibourt* bloß kürzlich Folgendes: „Das Pro-
duct *B* bestand aus brauner färbender Materie, aus
Cinchonin und phosphorsaurem Kalk (herrührend von
vorhergegangener Behandlung der Mutterlauge mit
thierischer Kohle), die nicht mehr hinreichende Säure
in der Flüssigkeit fanden, um aufgelöst zu bleiben;
und der Niederschlag *C*, welcher sich zufolge seiner

gänzlichen Auflöslichkeit in schwachem Alkohol zum grossen Theil als aus Chinin bestehend schien betrachten zu lassen, lieferte mir jedoch ein neutrales Sulfat, welches ich bis jetzt nicht zu krystallisiren vermocht habe.“ *Guibourt* erhielt sonach nicht, wie *Henry* und *Delondre*, auch Chinin aus seiner Mutterlauge, hat übrigens nicht angegeben, von welcher Art Rinde dieselbe herrührte. Die Versuche von *Henry* und *Delondre* wurden sehr im Grossen mit Quantitäten von Mutterlauge angestellt, welche von der Behandlung von hunderttausend Kilogrammen Königschina (*quinquina jaune*) herrührte.

3. Notiz über ein menschliches Fossil, welches in einem Travertino-Kalksteine*) bei Martres-de-Veyre gefunden und der Königl. Akademie der Wissenschaften am 3. Mai 1830 vorgezeigt worden ist,

von

*Julia Fontenelle.**)*

Die Frage, ob es wirklich menschliche Fossilien gebe, ist lange ein Gegenstand fruchtloser Streitigkeiten bei Geologen und Zoologen gewesen. Die kleinere Zahl desselben, welche sich für ihre Bejahung entschied, stützte sich in dieser Hinsicht auf folgende

*) Der *Travertino* ist ein zelliger compacter Kalkstein, dessen Ansehen bald gleichsam cariös ist, bald wurmförmige Höhlungen darbietet, die mehr oder weniger senkrecht auf die Ebene der Schichtungen des Kalksteins sind. Man misst die Entstehung dieser wurmförmigen Höhlungen der Entbindung von Gasen bei, welche die Kalksubstanz ursprünglich in Auflösung hielten.

**) Uebersetzt aus dem *Journ. de chim. méd.* Jun. 1830. S. 373—377 von G. Th. Fechner.

Data: 1) die berühmte Versteinerung, welche in dem Kalkschiefer von *Ochningen* gefunden und von *Scheuchzer* beschrieben worden ist; 2) menschliche Skelette, die man auf der Insel Guadeloupe in einem Steine von gedrängtem Korn, übrigens nicht näher angegebener Beschaffenheit, gefunden hat; 3) fossile Menschenknochen, in einem Felsen der Umgegend von *Aix* gefunden*); 4) endlich der *vorgebliche fossile Mensch*, in einem Sandsteine von *Fontainebleau* gefunden, zum Theil umgestürzt auf einem gleichsam versteinerten Pferde. Man wird sich erinnern, daß, als *Barruel*, in Folge seiner Analyse, ankündigte: „es unterliege für ihn keinem Zweifel, daß diese Versteinerung die Reste eines menschlichen Körpers seyen,“ berühmte Geologen und Zoologen, unter denen es genügen mag, *Cuvier*, *Geoffroy St. Hilaire*, *Bory de Saint-Vincent* u. s. w. zu nennen, aber großen Anstand nahmen, diese Ansicht zu theilen. Wir, *Chevallier*, *Payen* und ich, Zeugen dieses Meinungs widerstreites, suchten nun zu erforschen, ob die Chemie wirklich einen solchen Widerspruch gegen die Resultate langjähriger Forschungen der Geologen rechtfertige.

Barruel hatte bereits als Hauptprincip, welches auch sonst schon anerkannt ist, festgestellt: daß der phosphorsaure Kalk unzerstörbar sey wie der Erdball. Wir hatten also außer der Gestaltung und Structur des genannten Fossils zu untersuchen, ob wirklich phosphorsaurer Kalk und thierische Materie darin vorhanden seyen. Wie groß war unser Erstaunen; in mehreren Stücken, die einer von uns (*Payen*) von jenem Fossil abgelöst hatte, kein Atom phosphorsauren Kalkes, in

*) *Happelins* und *Henckel*, Flora Saturnisana.

allen aber, wie im gewöhnlichen Sandstein von Fontainebleau, Spuren thierischer Materie zu finden. Unsere Analyse, deren *seltene Präcision* Herr Barruel gerühmt hat, wurde vom Baron Cuvier in der Königl. Akademie der Wissenschaften vorgelesen, und im *Faülleton littéraire* (10. Aug. 1824) bekannt gemacht. Seitdem sind von Thénard und Vauquelin 8 Stücken dieses Fossils untersucht worden, wovon 7 keine Spur phosphorsauren Kalkes darboten, wiewohl diese Chemiker sehr empfindliche und völlig zuverlässige Reagentien, deren Gebrauch sie zuerst kennen lehrten, in Anwendung zogen, und man hat seitdem das *Fossil des langen Felsens*, ohne Widerrede, wieder seine Stelle als Sandstein von Fontainebleau einnehmen lassen.

Im Jahre darauf hatte ich Gelegenheit, bei einer Excursion, die ich in das südliche Frankreich machte, bei Narbonne, eine Bank gediegenen Schwefels zu entdecken, und Proben davon, so wie einen fossilen Knochen, der mir der Kopf eines menschlichen Schulterknochens seyn zu können schien, vorzuzeigen. Mit um so mehr Vergnügen und Ueberraschung vernahm ich deshalb 3 Jahre nachher, daß mein junger und gelehrter Freund, Hr. Tournal der Sohn, 2 Lieues davon entfernt, Höhlen mit fossilen Knochen entdeckt, und unter diesen auch menschliche erkannt hätte. Bald darauf bestätigten Christol und Serres diese Entdeckung dadurch, daß sie eben dergleichen Knochen in den Höhlen mit fossilen Knochen von Vigan auffanden. Es sind verschiedene Abhandlungen über diesen Gegenstand an die Königl. Akademie der Wissenschaften eingegangen, welche die Prüfung derselben Hrn. Cordier übertragen hat. Fast zu derselben Zeit wurden durch

die Herren *Bravard* und *Croizet* zwei Notizen über ein, bei Martres de Veyre in einem Travertino gefundenes, menschliches Fossil an die Akademie der Wissenschaften von *Clermont-Ferrand* gesandt. In Folge dessen stattete eine Commission, bestehend aus den Herren *Pigherix*, *Taichaud* und *Aubergier*, einen Bericht an diese Akademie ab, der in den *Annales scientifiques de l'Auvergne* (Jan. 1830) abgedruckt ist, nebst Abbildungen dieser Knochen. Der größte Theil dieser Knochen ward in einen Kalkofen geworfen, und es würden alle dasselbe Schicksal gehabt haben, wenn nicht Herr *Bonjour*, Maire von Martres, sich beeilt hätte, sorgfältig Alles, was der Zerstörung entgangen war, zu sammeln. Herr *Bravard* begab sich an Ort und Stelle, und unterwarf die Localität und die Knochen selbst einer nähern Untersuchung. Unter denen, welche sich in Verwahrung des Herrn *Bonjour* finden, hat die genannte Commission ein beträchtliches Stück des rechten Schenkelknochens eines Erwachsenen, erkannt, an dem jedoch mehrere Theile am oberen Ende des Knochens fehlen, nämlich der *Kopf*, der große und kleine *Trochanter*, der erhabene Rand, welcher von einer dieser Erhabenheiten zur andern läuft und auf dieser Seite den Hals des Knochens begrenzt, der *obere Rand* dieses Halses. Der Körper ist schief von seiner Vorderfläche nach seinem hintern Rande hin zerbrochen und das Fragment endigt sich ein wenig unterhalb der Bifurcation der *linea aspera*; das untere Ende tritt um 4 Zoll aus dem Kalkstein hervor, von welchem es umschlossen ist. Die Herren Mitglieder der Commission geben eine sehr ausführliche Beschreibung dieser Knochen, welche wir mit Still-

schweigen übergehen, um uns blos mit ihrer Analyse zu beschäftigen.

Diese Knochen sind schmutzig gelblichweiss; sie sind schwerer und von compacterer Textur, als die gewöhnlichen Knochen; sie kleben stark an der Zunge.

5,3 Gramme dieser, zuvor in gehöriger Wärme getrockneten, Knochen wurden zum Rothglühen in einem Silbertiegel erhitzt. Sie wurden schwarz, dann weiss, unter Entbindung eines empyreumatischen und ammoniakalischen Dunstes. Sie verloren 1,200 (Grammen) an Gewicht.

Folgendes sind die Resultate dieser, vom Herrn *Aubergier* angestellten, Analyse, welcher wir die von Herrn *Bravard* folgen lassen werden. Der erste erhielt aus 5,300 Grammen:

Phosphorsauren Kalk	„	„	„	2,964
Kohlensaurem Kalk	„	„	„	1,000
Gallert oder thierische Materie	„	„	„	1,200
Phosphorsaure Mangnesia	„	„	„	0,160
Thonerde, Eisen und Mangan	„	„	„	0,005
Kieselerde	„	„	„	0,001
Verlust	„	„	„	0,030
				<hr/> 5,300

Analyse von Herrn Bravard

100 Theile lieferten ihm:

Phosphorsauren Kalk	„	45,80
Kohlensauren Kalk	„	46,10
Kieselerde	„	1,00
Thonerde	„	4,70
Magnesia	„	0,50
Thier. Materie) Spuren	
Eisenoxyd		
Wasser und Verlust	„	2,40
		<hr/> 100,00

Welche Verschiedenheit auch zwischen beiden Analysen obwalten mag, so stimmen sie doch in dem

wesentlichen Punkte überein, daß der phosphorsaure Kalk den beträchtlichsten Theil dieser Knochen bildet. Die Commission glaubt, in Folge ihrer Untersuchungen über die Veränderung des Bettes des Allier, daß man die Epoche, zu welcher dieses Skelet vergraben ward, nicht wohl über 2000 Jahre zurück datiren darf.

Wie dem auch sey, jedenfalls rechtfertigt das so reichliche Vorhandenseyn des phosphorsauren Kalkes in diesen Knochen vollständig die Ansicht, die wir, *Chevallier*, *Payen* und ich, über das angebliche Fossil des langen Felsens von Fontainebleau ausgesprochen haben.

Correspondenz - Nachrichten und andere vermischte Notizen.

1. *Nachricht aus dem pharmaceutisch - chemischen Institut in München;*

von

A. Buchner.)*

Mit den Universitäts - Anstalten habe ich nun auch ein Privat - Institut in Verbindung gebracht, welches für die hier studirenden Pharmaceuten ungefähr das ist, was der klinische Unterricht den Medicinern gewährt; es wird nämlich in meinem Laboratorium praktischer Unterricht in chemischen Operationen nach einem größeren Mafsstabe ertheilt, als es der gewöhnliche demonstrative Unterricht an der Universität gestattet; dabei wird noch der Vortheil gewonnen, daß

*) Aus einem Schreiben des Herrn Verfassers an den Herausgeber vom 5ten Septbr. 1830.

die chemischen Präparate in möglicher Reinheit an Apotheken abgegeben werden können. In meinem Institute werden aber nie mehr als sechs studirende Pharmaceuten, welche bei mir wohnen, aufgenommen. Neben den größeren Arbeiten werden fortwährend auch analytische Untersuchungen vorgenommen, welche von Zeit zu Zeit im Repertorium für die Pharmacie bekannt gemacht werden. Ich werde dabei gegenwärtig von einem in jeder Hinsicht ausgezeichneten Gehülfen Herrn J. E. Herberger wacker unterstützt. Die neuesten Untersuchungen betreffen das Blutroth, die officinellen Wurzeln der Asparagineen, den bitteren Bestandtheil der *Berberis vulgaris*, den narkotischen Stoff von *Fagus sylvatica*, und den Nektar (Honigsaft), welcher aus den Blüthen von der *Agave americana* im hiesigen botanischen Garten in bedeutender Menge abtrüffelt. In Betreff des rothen Bestandtheils des Blutes bemerke ich nur, daß sich derselbe wie ein elektronegativer Stoff verhält, welcher mit den basischen Metalloxyden unauflösliche Verbindungen eingeht, die aber in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Wenn man z. B. das Blutroth mit schwefelsaurem Zinkoxyd oder mit ätzendem Quecksilbersublimat fällt, und den Niederschlag in ätzendem Ammoniak auflöst, so erhält man eine Flüssigkeit, welche eben so gefärbt ist, wie das ursprüngliche Blutroth.

Unter den officinellen Wurzeln der Asparagineen habe ich bis jetzt die von *Asparagus officinalis*, *Smilax Sassaparilla*, *Ruscus aculeatus*, und *Paris quadrifolia* zu untersuchen angefangen; womit ich aber noch lange nicht fertig bin. Es ist zu bedauern, daß man bei uns die Spargelwurzel aus dem Arzneischatze verbannt

hat; sie ist sehr wirksam, und verdient als diuretisches Mittel wieder in Aufnahme gebracht zu werden; es ist ein subalkaloïdischer Stoff darin, welcher im Schlunde ein anhaltend kratzendes Gefühl zurück läßt, und leicht Ekel und sogar Erbrechen verursachen kann. Wenn man den Spargelsaft mit Kali behandelt, so entwickelt sich daraus Ammoniak, welches genau denselben Geruch verbreitet, wie der Urin nach dem Spargelgenusse. Es war mir noch nicht möglich, den specifischen, offenbar basischen, flüchtigen Stoff des Spargels vom Ammoniak gänzlich zu trennen.

Auch die Wurzel von *Berberis vulgaris*, welche früher gegen Gelbsucht und andere Leberkrankheiten angewendet worden war, verdient wieder in dem Arzneischatz aufgenommen zu werden. Der gelbe Bestandtheil derselben, welchen wir *Berberin* genannt haben, gehört gleichfalls zu den Subalkaloiden; er ist sehr bitter und kömmt in seiner Wirkung der Rhabarbar am nächsten. In kleinen Gaben von 5 bis 6 Gran wirkt das Berberin tonisch, es verursacht eine gewisse Wärme im Magen und vermehrt den Appetit; in größeren Gaben aber von 10 bis 20 Gran wirkt es gelinde abführend.

Der narkotische Bestandtheil in den Bücheln (Buche kern) ist nicht, wie man geglaubt hat, Blausäure; dieser Stoff, welchen man *Fagin* nennen könnte, ist ganz eigenartig, und in seinen Eigenschaften dem *Coniin* sehr nahe kommend; von der tödtlichen Wirksamkeit des Fagins haben wir uns durch Versuche überzeugt.

Der Nektar oder Honigsaft aus den Blüthen der *Agave americana*, von dem Blüthenstaub abfiltrirt,

ist wasserklar, kaum merklich gelblich gefärbt, von einem ekelhaften Geruch, ähnlich faulem Rübensafte, besitzt aber einen sehr süßen Geschmack. Der Geruch rührt von einem stinkenden ätherischen Oele her, welches sich abdestilliren läßt. Der Hauptbestandtheil ist gährungsfähiger Zucker, den ich noch nicht zum Krystallisiren bringen konnte; ein salzsaures Salz ist nur in geringer Spur vorhanden. Freie Säure konnte ich durchaus nicht darin finden. Wenn *C. A. Hoffmann* in Weimar Aepfelsäure und Weinsteinssäure gefunden haben will, so hat er sich geirrt; auch ist zu bemerken, daß er diese Säuren erst nach Behandlung des Saftes mit Salpetersäure gefunden hat. Die Essigsäure, welche *Hoffmann* fand, hatte ihren Grund in der bereits angefangenen Gährung des Saftes, wie er selbst bemerkte*). Ich bin eben damit beschäftigt den Saft aus den Blättern der Agave vergleichend zu untersuchen.

2. Zur Kenntniß der Pyrophosphorsäure und der Pyrophosphate,

vom

Professor *Hünefeld* in Greifswalde.

Im Jahrb. 1829. III. S. 449. bemerkt der Herausgeber bei Mittheilung der *Clark'schen* Untersuchungen über die Pyrophosphorsäure, daß es wichtig wäre, die Arseniate, Arseniite, Borate, Sulphate und Carbonate u. s. w. und ihre Säuren in ähnlicher Beziehung zu untersuchen, und meint mit Recht, daß *Clark* wohl noch nicht zur Genüge erwiesen, daß die Arsensäure ihre große Analogie mit der Phosphorsäure in dieser Bezie-

*) Vgl. *Crell's Annalen* 1788. Bd. I. S. 51.

hung wirklich verleugnen. Schon ehe ich diese Bemerkung gelesen, hatte ich mit der Arseniksäure und dem arseniksauren Natron vergleichende Untersuchungen angestellt, aus denen bis jetzt indeß nur soviel hervorgeht, daß *Schweigger - Seidel's* Vermuthung sich hinsichtlich der Arsensäure wahrscheinlich wohl bestätigen werde. Eine durch Salpetersäure aus *Acid. arsenicosum* bereitete Arseniksäure, die zwei Jahre hindurch unberührt, an einem ziemlich dunkeln Orte, gestanden hatte, coagulirte das Albumen so wenig, daß nur einige gallertartige Flocken entstanden, die oben aufschwammen und längere Zeit in dieser Schwebung beharrten, während die frisch bereitete, und wie die obige reine Arseniksäure, nachdem sie gegläht und wieder aufgelöst worden, das Albumen sogleich reichlich, und in feinen fadig-käsigen, auf der Stelle niederfallenden Flocken niederschlug. Dieses verschiedene Verhalten war mir bemerkenswerth und verdient genauere Prüfung.

Bei diesen Versuchen mit Arseniksäure ist indeß zu erwägen, daß sie dann und wann arsenige Säure erhalten kann. Eine Auflösung von Arseniksäure, die längere Zeit dem Sonnenlicht, oder starkem Tageslicht ausgesetzt ist, scheint kleine Antheile arseniger Säure zu enthalten; jedoch wird vielleicht eine geraume Zeit zu dieser Umwandlung erfordert. Als ich vor einem Jahr eine rein bereitete Arseniksäure mit Schwefelwasserstoff behandelte, entstand erst nach längerer Zeit eine Trübung von Schwefelarsenik; dieselbe giebt aber jetzt augenblicklich eine solche, und hat wirklich ein unbedeutendes Sediment von arseniger Säure abgesetzt.

Literarischer Anhang.

Gelehrte Gesellschaften.

1. *Preisauflage der k. k. allgemeinen Hofkammer in Wien, die Darstellung vollkommen reinen Kupfers bei den Hüttenwerken betreffend.*

Vermöge der mit den Kupfergattungen inländischer Erzeugung vorgenommenen chemischen Prüfungen enthalten dieselben, je nachdem sie aus Fahl- oder Gelferzen ausgebracht sind, oder dem Entsilberungsprozess unterworfen waren, Beimischungen von Antimon, Eisen, Blei, Arsenik, Schwefel u. s. w.

Diese Beimischungen betragen oft im Ganzen nicht mehr als $\frac{1}{2}$ vom Hundert, dennoch ist solches Kupfer zur Darstellung feinen Messings, zum Drahtziehen, für Silberplattirarbeiten u. s. w. nicht vollkommen geeignet.

Bei den Fortschritten, welche in dem Zweige der metallurgischen Chemie gemacht worden sind, dürfte ein Verfahren bekannt, oder durch Versuche zur Kenntniss eines solchen zu gelangen seyn, wodurch das Garmachen des Schwarzkupfers bei den Hütten, ohne bedeutende Vermehrung der Gesteungskosten, so vollkommen bewirkt werden kann, daß die Beimischungen des Schwarzkupfers oder des unvollkommen gar gemachten Kupfers gänzlich weggebracht werden.

Die k. k. allgemeine Hofkammer versucht es, zu einer solchen, auf Theorie und Praxis beruhenden, mit allfälligen Zeichnungen der Apparate versehenen *Anleitung zum Kupfergarmachen* durch den Weg der Concurrenz zu gelangen, an welcher Theil zu nehmen hiermit Chemiker und Hüttenmänner des In- und Auslandes eingeladen werden.

Für die gelungenste Lösung dieser Aufgabe werden als Preis, ohne irgend einen Abzug, *Einhundert Stück k. k. Ducaten in Gold*, als Accessit *zwölf Ducaten in Gold* festgesetzt.

Zur Einsendung der aufgegebenen Anleitung an die k. k. allgemeine Hofkammer in Wien wird der Termin bis Ende März 1831 eingeräumt.

Der Anleitung ist ein versiegelter Zettel mit dem Namen und Wohnort des Verfassers beizulegen, auf dessen Couvert sich ein Motto befindet, das auch der Anleitung beigelegt ist.

Die Einreichungsprotokolls-Direction ertheilt Empfangsbestätigungen, auf welchen sich das Motto befinden wird.

Die Beurtheilung des Aufsatzes und Zuerkennung des Preises und Accessits geschieht durch ein Comité von Chemikern und Sachverständigen.

Dem Verfasser der gekrönten sowohl als jener mit dem Accessit theilten Abhandlung bleibt es freigestellt, dieselbe durch den Druck bekannt zu machen.

Die übrigen Abhandlungen werden ohne Eröffnung der versiegelten Zettel gegen den Empfangsschein der Einreichungsprotokolls-Direction zurückgestellt.

Diejenigen Verfasser, welche nach dem in ihrer Anleitung angegebenen Verfahren, gegen Vergütung der Reisekosten und Bezug angemessener Diäten, die Versuche persönlich leiten wollen, haben sich hierüber am Schlusse ihrer Anleitung zu erklären.

2. *Preisaufrage der Société royale des sciences, des lettres et arts zu Nancy für das Jahr 1831.*)*

„Es ist ein ökonomischeres Verfahren zur Ausziehung des Salicins anzugeben, als dasjenige, welches von Hrn. Leroix der Akademie der Wissenschaften vorgelegt worden ist.“

„Ferner ist das Salicin aus verschiedenen Weidenarten anzuziehen, um zu bestimmen, welche Art das Meiste liefere, und zu untersuchen, ob, die Verschiedenheit des Klima's und des Bodens von Einfluß sey auf die Verhältnismenge des Salicins in ein und derselben Weidenart.“

„Endlich sind die Wirkungen des Salicins in Vergleichung mit denen der China in mehreren Fieberarten zu prüfen und die Fälle zu bestimmen, wo es die Stelle derselben vertreten kann und wo nicht.“

Die Denkschriften zur Beantwortung dieser Preisfrage sind an den Secretair der Societät vor Ende Februars 1831 einzusenden. Diesen Abhandlungen muß ein versiegelter Zettel mit dem Namen des Verfassers beigelegt werden.

Eine goldene Preis-Medaille, 800 Franken an Werth, wird in der Sitzung des Monats Mai 1831 dem Verfasser derjenigen Abhandlung ertheilt werden, welche für die beste erkannt wird.

*) *Journ. de Pharm.* Jul. 1830. S. 422 — 423.

3. Auszüge aus den Verhandlungen der Pariser Akademie.

Sitzung am 2ten Aug. 1830.*)

Herr *Becquerel* las eine Note über eine, die fabrikmässige Darstellung des Salicins betreffende, Arbeit des Herrn *Peschier*, Apothekers zu Genf. Der Verfasser hatte sich vorgesetzt: 1) vergleichungsweise die verschiedenen Weidenarten zu prüfen, um zu bestimmen, welche die grösste Quantität dieses wirk-samen Principes enthalte; 2) ein zugleich einfaches und ökonomisches Verfahren ausmitteln, welches fähig wäre zur Fabrication des Salicins im Grossen angewandt zu werden.

Von allen Weiden, die *Peschier* untersucht hat, schien die breitblättrige *Salix incana* das meiste Salicin zu enthalten; aber der Reichthum an schleimigen und färbenden Stoffen macht die Ausscheidung desselben in reinem Zustande sehr schwierig, so dafs die Weide mit einmänniger Blüthe, *Salix monandra* am vortheilhaftesten zu bearbeiten ist. Herr *Leroux*, welcher bereits *Salix monandra* var. *helix* in Gebrauch gezogen hatte, erhielt aus jedem Pfunde Rinde 24 Drachmen Salicin; *Peschier* hat nur 6 erhalten, vermuthet aber, diese Verschiedenheit würde daher rühren, dafs er blos Jahrestriebe angewandt habe, während *Leroux* über zwei-, drei- und vierjährige Zweige zu verfügen hatte.

Das von Herrn *Peschier* angewandte Verfahren besteht darin, die zerstofsene Rinde zuerst mit kochendem Wasser zu behandeln, die Flüssigkeit mit Bleiessig zu fällen, den Niederschlag durch Filtriren abzuschneiden, die Flüssigkeit wiederum mit kohlen-saurem Kalke zu behandeln, um das überschüssige essigsäure Blei zu zersetzen und die Essigsäure zu sättigen, nach dem Decantiren aber zu verdampfen, das Salicin aus der zur Extract-Consistenz eingedickten Masse wieder durch Alkohol aufzunehmen und durch Destillation dieser Tinctur endlich abzuschneiden.

Das in dieser Weise erhaltene Salicin ist von mehreren Aerzten bei Wechselfiebern in Dosen von 15 bis 18 Grän in den fieberfreien Intervallen mit vollständigstem Erfolg angewandt worden.**)

*) Le Globe 1830. No. 170. S. 677.

**) Es ist hier am Orte, noch eine Stelle aus dem bereits S. 253 erwähnten Schreiben des Herrn Hofraths Buchner in München an den Herausgeber hervorzuheben, wo es nämlich heisst:

„Was das Salicin anlangt, so hat es mich sehr gefreuet, dafs Fechner im Jahrbuche 1830. II. 356 darauf aufmerksam gemacht hat, dafs ich mich früher damit beschäftigt hatte als *Leroux*. Es ist indessen ein kleiner Irrthum, wenn man glaubt, dafs ich nicht vermocht hätte, es krystallisirt zu erhalten. Als ich das Salicin vor

Sitzung am 16ten Aug. 1850*).

Herr *Dulong* las im Namen des Artillerie-Officiers Herrn *Lechevallier* eine Note über die Erhitzung des Wassers in rothglühenden Gefäßen.

Zahlreiche und in verschiedener Weise abgeänderte Versuche haben Herrn *Lechevallier* zu der Schlussfolgerung geführt, daß die Temperatur des in einem glühenden Gefäß erhitzten Wassers jedenfalls weniger als 100° C. betrage; daß mithin das Princip des Gleichgewichtes der Temperatur innerhalb eines geschlossenen Raumes, welches bisher als Fundamentalsatz der Wärmetheorie betrachtet ward, nicht mehr als allgemeingültiges Princip angezogen werden könne.

Herr *Dumas* las eine Notiz über die Zusammensetzung des Harnstoffs. Dieser Chemiker hat entdeckt, daß der Harnstoff sich unter dem Einflusse von Schwefelsäure und trockenem Kali in Kohlensäure und Ammoniak verwandele, indem nahe an 3 Procent Wasser zersetzt werden. Eine neuerdings von Herrn *Dumas* entdeckte Substanz, die er Oxamid genannt hat**), bietet unter ähnlichen Umständen ein analoges Phänomen dar, wobei Bildung von Ammoniak und Oxalsäure Statt findet. Diese Wasserzersetzung, welche in beiden Fällen von der Reaction des Kali's oder der Schwefelsäure auf thierische Materien erzeugt wird, ist eine Thatsache, deren Feststellung von großer Wichtigkeit ist.

Herr *Lecanel* las eine Abhandlung über das *Hämatozin* oder den Farbestoff des Blutes. Dieser Stoff ist nach demselben, gleich dem Eiweiß, fähig zwei verschiedene Formen anzunehmen; in der einen ist es löslich, in der anderen unlöslich, was die Meinungsverschiedenheiten der Chemiker über diesen Punct

zwei Jahren zuerst darstellte, habe ich wirklich „nadelförmige Krystalle“ erhalten, wie im Repert. f. d. Pharm. (Bd. XXIX. S. 418) deutlich steht, allein da ich nur im Kleinen arbeitete, gab ich mir nicht die Mühe diese Krystalle vollkommen zu reinigen; es war mir weniger darum zu thun, schöne Krystalle zu erhalten, als vielmehr den bitteren Bestandtheil der Weide von dem adstringirenden völlig zu befreien, was mir auch gelungen ist. Merkwürdig ist es, daß *Leroux* so ziemlich dasselbe Verfahren befolgte, welches ich zuerst im Repertorium angegeben hatte. Da mir nicht darum zu thun war, schöne Krystalle zu erhalten, so hatten meine späteren Versuche zur Absicht, eine Methode auszumitteln, wobei durchaus kein Bleioxyd ins Spiel käme, eine einfache leichte Methode, welche von jedem Apotheker leicht befolgt werden könnte. Nach diesem abgeänderten Verfahren erhielt ich das Salicin freilich nur extractartig. Ich bin noch immer der Meinung, daß es wichtiger sey, eine Bereitungs-Methode anzugeben, welche von jedem Apotheker mit Leichtigkeit und Sicherheit befolgt werden kann, wenn auch das Präparat darnach, obgleich eben so wirksam, doch weniger schön erhalten wird, als ein schwieriges complicirtes Verfahren mittelst essigsauren Blei's zu finden, um schöne weiße Krystalle darzustellen. — In diesem Herbst gedanke ich das Salicin in größern Quantitäten darzustellen, um es an diejenigen abzugeben, welche es von mir zu erhalten wünschen.“

*) Le Globe No. 197. S. 789.

**) Vgl. S. 125 des vorigen Heftes.

erklärt. Ueberdies ist Herr *Lecanel* der Meinung, daß die bis jetzt unter dem Namen des Hämatosin bekannte Substanz kein unmittelbares thierisches Princip sey, sondern eine Verbindung von Eiweiß mit einer anderen Substanz, welche er *Globulin* nennt, eine Substanz, welche sich im menschlichen Blut im freien Zustande befindet, während es im Ochsen- und Widderblute mit Eiweiß verbunden ist.

Das *Globulin* unterscheidet sich vom Hämatosin dadurch, daß es mehr Eisen enthält, in den Alkalien und Säuren sich löst, und fähig ist mit Salzsäure eine in Alkohol lösliche Verbindung zu bilden.

Sitzung am 23sten Aug. 1830.

Herr *Sérullas* stattete in seinem eigenen und in Herrn *Thénard's* Namen Bericht ab über eine Abhandlung der Herren *Robiquet* und *Boutron-Charlard*, die *bitteren Mandeln* und das *flüchtige wesentliche Oel*, welches dieselben liefern, betreffend.

Diese beiden Chemiker haben eine eigenthümliche Substanz in weissen perlmutterartigen Krystallen und von einem den bittern Mandeln analogen Geschmacke darin entdeckt; sie haben dieser Substanz den Namen *Amygdalin* gegeben. Auch haben sie in der nämlichen Frucht zugleich eine Substanz entdeckt, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, unter Mitwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit sich in Benzoëssäure umzubilden.

Herr *Persoz* las eine Abhandlung unter dem Titel: *Beobachtungen über die Verbindungen des Ammoniakgases mit den Metall-Chlorureten*.

Man wußte bereits, daß die Chlorurete fähig wären, sich mit dem trockenen Ammoniakgase zu verbinden, und daß die Producte dieser Vereinigung sehr merkwürdige Eigenschaften besäßen; so hatte *Davy* nachgewiesen, daß zwei sehr flüchtige Körper, der Chlorphosphor im Maximum des Chlors und das Ammoniakgas, indem sie mit einander in Verbindung treten, diese Eigenschaft verlieren; und späterhin fand *Faraday*, in der Vereinigung des Chlorsilbers mit dem Ammoniak, das Mittel, dieses Gas in eine tropfbare Flüssigkeit umzuwandeln. Von Wichtigkeit war es festzustellen, wie weit diese Eigenschaft der Chlorurete, sich mit dem Ammoniakgase zu verbinden, gehe, und sich zu überzeugen, ob diese Verbindungen einem bestimmten Gesetz unterworfen sind. Dieß war der Zweck der Arbeit des Herrn *Persoz*. Dieser Chemiker hat entdeckt, daß eine große Anzahl von Chlorureten fähig sey, eine solche Verbindung einzugehen, und namentlich diejenigen, deren Radicale mit dem Sauerstoff Säuren bilden. Der Chlorschwefel macht indess eine Ausnahme davon.

Nachdem Herr *Persoz* die Verfahrungsweisen angezeigt hat, welche er anwendet, um die Vereinigung des Ammoniaks mit den verschiedenen Chlorureten zu bewerkstelligen, beschreibt er jede einzelne dieser Verbindungen insbesondere. Aus allen seinen Versuchen über diesen Gegenstand zieht der Verfasser den Schluss, daß das Chlor eben so gut wie der Sauerstoff Säuren bilde durch seine Vereinigung mit verschiedenen Körpern, daß diese Säuren das Ammoniak, eine kräftige salzbildende Grundlage, eben so gut sättigen, und daß die Verbindungen, welche daraus entstehen, nach bestimmten Mischungsverhältnissen zusammengesetzt sind.

Nachträge zur Sitzung am 26sten April 1830*).

Herr *Dumas* zeigt an, daß er in einer Abhandlung *Liebig's* gefunden habe, daß sich dieser geschickte Chemiker mit den Erscheinungen, welche das Chlor und die Essigsäure bei ihrer Wechselwirkung auf einander erzeugen, beschäftigt, aber nichts Besonderes dabei wahrgenommen hat. Er habe dieselben seinerseits dagegen gleichfalls mit Sorgfalt studirt, und gewissermaßen bildeten sie die Grundlage einer Denkschrift, welche er sich vorgenommen habe der Akademie bald vorzulegen. Die vorzüglichsten Thatsachen sind folgende:

Wenn man die krystallisirbare Essigsäure der Einwirkung trockenen Chlorgases im Ueberschuß unterwirft, so erhält man, unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen, eine neue, weiße, in rhomboïdalen Blättern krystallisirende und im Wasser lösliche Verbindung von kaustischem Geschmacke. Der Verfasser wird in seiner Abhandlung die Mittel kennen lehren, diese Verbindung im Zustande der Reinheit zu erhalten, so wie deren Eigenschaften, Zusammensetzung und deren Verhältnisse zu den zahlreichen Producten, welche sich der Essigsäure anschließen, und deren Natur aufzuklären die Absicht des Verfassers bei seinen Untersuchungen war.

Nachträge zur Sitzung am 31. Mai 1830**).

Die Herren *Robiquet* und *Boutron* überreichten der Akademie eine Abhandlung unter dem Titel: *Neue Versuche über die bittern Mandeln und über das flüchtige Oel, welches sie liefern*. Die Hauptresultate dieser Arbeit sind:

1. Die gänzliche Umwandlung des flüchtigen Bittermandelöls in Benzoësäure, wenn man es dem Zutritte der Luft aussetzt oder unter mit Sauerstoffgas gefüllte Glocken bringt.

*) Journ. de Chim. méd. Mai 1830. S. 317.

**) Journ. de Chim. méd. Jun. 1830. S. 380.

2. Das flüchtige Oel der bitteren Mandeln präexistirt nicht in der Frucht und die Verfasser beweisen, daß zu seiner Bildung Wasser nöthig sey.

3. Die Benzoësäure präexistirt nicht im flüchtigen Oele der bitteren Mandeln, und die Verfasser beweisen, daß Luft oder Sauerstoff ein unerläßliches Bedingniß sind zu ihrer Entwicklung.

4. Die Entdeckung einer krystallinischen, eigenthümlichen, weißen, geruchlosen, luftbeständigen Materie von bitterem, den Mandeln ähnlichen Geschmacke, welche sich sehr leicht im Alkohol löst und beim Erkalten in kurzen glänzenden Nadeln krystallisirt. Wenn man sie 1) in einer Glasröhre erhitzt, so verbreitet sie einen angenehmen Weisdorn-Geruch, und einen ammoniakalischen Geruch, wenn man sie 2) mit einer Lösung von kaustischem Kali erhitzt. Die Herren *Robiquet* und *Boutron* haben diese Substanz *Amygdalin* genannt.

5. Endlich ist das *Amygdalin*, ihrer Vermuthung nach, die einzige Ursache der Bitterkeit der Mandeln und eines der Elemente, welche das flüchtige Oel derselben constituiren. — Zu Commissären wurden die Herren *Thénard* und *Sérullas* ernannt*).

Nachträge zu der Sitzung am 14. Jun. 1830**).

Herr *Soubeyran* übergab eine Abhandlung über die Fällung der Metallsalze durch die kohlensauren Alkalien. Aus den in dieser Abhandlung erzählten Versuchen geht hervor:

1. Daß die Eisenoxydsalze bei ihrer Zerlegung durch die neutralen kohlensauren Alkalien ein gleichfalls neutrales kohlensaures Eisenoxydsalz liefern; daß dieses Salz bald zerstört werde, indem ein Doppelsalz aus einem neutralen schwefelsauren Alkalisalze und basischem schwefelsauren Eisenoxyd entstehe; daß dieses Salz sich leicht in ein bisher unbekanntes schwefelsaures Eisen umwandle, welches dreimal so viel Base enthält als das neutrale Salz; daß ein Alkali, in schwachem Ueberschuß angewandt, eine andere basische Verbindung fälle, deren Existenz die Chemiker noch nicht erwähnt haben, eine wahre Doppelverbindung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat.

2. Der eröffnende Eisensafran ist ein Gemenge von Eisenoxydhydrat mit 3 MG. Wasser und veränderlichen und zufälligen Quantitäten von $1\frac{1}{2}$ basischem kohlensauren Eisen und bisweilen von neutralem kohlensauren Eisenoxydul.

3. Daß das Quecksilberoxyd keine chemische Verbindung mit der Kohlensäure eingehe; daß Sublimat unter Einwirkung der kohlensauren Alkalien in der Kälte ein doppeltkohlensaures Alkalisalz liefere und ein Oxydo-Chlorür, welches krystallisirbar ist und besteht aus

1 MG. Doppelt-Chlorquecksilber

3 MG. Quecksilberoxyd;

daß die Zerlegung durch kohlensaure Alkalien in der Hitze ein lebhaftes Aufbrausen und Gemenge dieses Oxydo-Chlorürs mit veränderlichen Mengen Quecksilberoxyd liefere.

4. Daß das Antimonoxyd keine Verbindungen mit der Kohlensäure einzugehen vermöge.

*) Vgl. oben S. 262.

**) Journ. de Chim. méd. Jul. 1830. S. 409.

Zur Elektricitätslehre und Physiologie.

1. *Experimentelle und theoretische Zergliederung der Erscheinungen, welche die Elektricität im Frosche hervorbringt, nebst einem Anhang über die Natur des Tetanus und der Paralyse und über die Art, wie diese bei den Krankheiten durch Elektricität zu behandeln sind,*

von

Leopold Nobili zu Reggio.)*

Seit länger als 30 Jahren quält man die Frösche mit der Elektricität, und die hierbei sich darbietenden Erscheinungen erregen noch immer fortwährend das Erstaunen eines aufmerksamen Beobachters. Unter diesen Erscheinungen giebt es mehrere sehr merkwürdige Thatsachen; es scheint aber, als hätten sich die Physiker lediglich bei einer einzigen dieser Thatsachen etwas länger aufgehalten, bei den Erschütterungen nämlich, welche das Thier sowohl beim Schliessen als beim Oeffnen des Kreises erleidet. Diese Thatsache, deren Kenntniss bis zu den frühesten Zeiten der Geschichte des Galvanismus hinaufreicht, hat zu verschiedenen Malen ihren Scharfsinn in Thätigkeit gesetzt; Niemand aber hat sie mit so viel Sorgfalt und Feinheit

*) Ursprünglich aus dem Italienischen ins Französische übersetzt und in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLIV. Mai 1830. S. 60—94 (auch *Bibl. univers.* Mai u. Jun. 1830) mitgetheilt; aus dem Französischen übersetzt vom Herausgeber.

studirt als *Marianini*. Dieser ausgezeichnete Physiker hat neuerdings zu der ersten Beobachtung der Thatsache, gewisse Resultate hinzugefügt, die eine besondere Aufmerksamkeit verdienen und das Interesse der Physiker und Physiologen in gleichem Grad in Anspruch nehmen.

Meine Arbeit über die relative Empfindlichkeit des Frosches und meines Multiplicators mit zwei Nadeln*) verschaffte mir die Gelegenheit gar manches Mal die besonderen Umstände zu beobachten, welche die Zuckungen dieses Thieres begleiten; und von den zahlreichen Anomalien, auf welche man bei dieser Gattung von Beobachtungen stößt, überrascht, habe ich seitdem eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Schlüssel dazu aufzufinden. Die Vollendung dieser Arbeit wurde verschiedener Beweggründe halber, welche anzuführen unnütz seyn würde, hinausgeschoben, und in der Zwischenzeit erschien hierauf die interessante Denkschrift *Marianini's***). Ich war bereits vertraut mit diesem Gegenstande; jedoch überraschten mich die Resultate dieses Physikers lebhaft und regten mich an, die Reihe meiner früheren Beobachtungen auf der Stelle wieder aufzunehmen und fortzusetzen. Die Untersuchungen des Herrn *Marianini* treffen an mehreren Puncten mit den meinigen zusammen, welche nun überflüssig geworden sind; die übrigen, und zwar bei weitem der größte Theil derselben, gehören mir aber ausschliesslich an, und gewähren vielleicht in Folge

*) *Bibl. univ.* XXXVII. 10 ff. — *Ann. de Chim. et de Phys.* XXXVIII. 225 ff. — *Poggendorff's Ann.* XIV. 157 ff.

**) *Ann. de Chim. et de Phys.* XL. 225 ff. — *Jahrb.* 1829. II. 227 ff. u. 321 ff. (Vgl. auch 1830. I. 419 ff.)

der eigenthümlichen Schlüsse, welche ich daraus herleite, ein noch größeres Interesse als jene.

Ich will damit beginnen, die Schlussfolgerungen des Herrn *Marianini* auseinander zu setzen; dieser Gang scheint mir der beste zu seyn.

Schlussfolgerungen des Herrn Marianini *).

„1. Die Grundsätze, auf welchen bis jetzt die Theorie der *Volta'schen* Apparate beruht, berechtigen uns nicht, ein Rückströmen der Elektricität in diesen Apparaten im Momente der Oeffnung der geschlossenen Kette anzunehmen.“

„2. Wenn dieses Rückströmen auch wirklich Statt fände, so könnte demselben dennoch der Schlag nicht beigemessen werden, welchen das Thier in dem Augenblick erleidet, in welchem es aufhört einen Theil der geschlossenen Kette auszumachen.“

„3. Die beiden Arten von Zuckungen, welche von der Elektricität in den Muskeln hervorgebracht werden, die *idiopathischen* Zuckungen nämlich und die *sympathischen*, verdienen von einander unterschieden zu werden; indem die ersteren Statt finden, in welcher Richtung der elektrische Strom auch durch die Muskeln hindurchgehen möge, während die anderen bloß dann erscheinen, wenn der Strom die Nerven nach der Richtung ihrer Verzweigung durchläuft.“

„4. Die Erschütterung, welche die Thiere erleiden, wenn sie plötzlich aufhören ein Glied der geschlossenen Kette zu bilden, rührt daher, daß der, die Nerven in einer ihrer Verzweigung entgegengesetzten Richtung durchlaufende, elektrische Strom einen Schlag erzeugt in dem Augenblicke, wo er aufhört in diesel-

*) a. a. O. S. 338.

ben einzudringen, aber nicht, wo die Circulation beginnt.“

„5. Wenn das elektrische Fluidum die Nerven in einer ihrer Verzweigung entgegengesetzten Richtung durchdringt, erzeugt es statt eines Schlages eine Empfindung.“

„6. Das Thier erleidet eine Empfindung in dem Augenblicke, wo man einen elektrischen Strom unterbricht, welcher den Nerven in der Richtung seiner Verzweigung durchläuft.“

Diese Resultate sind sämmtlich in gewissem Grade von Wichtigkeit. Die beiden letzteren gewähren ein besonderes Interesse, und dienten mir gewissermaßen als Zielpunct bei der Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen.

Herr *Marianini* präparirt einen Frosch in der Weise, daß die unteren Extremitäten, die Beine und Schenkel durch einen der Crural-Nerven, oder durch alle beiden, mit dem Stamme verbunden bleiben, mit der Vorsicht, daß das Thier nicht geschunden wird und die Eingeweide so wenig als irgend möglich verletzt werden. Er bringt den solchergestalt präparirten Frosch in den galvanischen Kreis und beobachtet, was vorgeht, wenn der Strom von den Füßen zum Kopfe, d. h. in einer, der von dem Gehirn ausgehenden Verzweigung der Nerven entgegengesetzten, Richtung hindurchgeht. Die beobachtete Thatsache besteht darin, daß die unteren Glieder sich zusammenziehen, wenn der Kreis geöffnet wird, während diese Theile, im Momente wo er geschlossen wird, ruhig bleiben, und die oberen Theile dagegen Zeichen von Ergriffenseyn oder von Schmerz zu erkennen geben. Wenn der Strom

die Nerven in der Richtung ihrer Verzweigung durchläuft, so erhält man umgekehrte Erscheinungen: Zuckung der unteren Glieder im Momente, wo der Kreis geschlossen wird, und schmerzhaftes Empfinden in den oberen Theilen im Momente, wo man ihn öffnet.

Ich habe diesen Versuch mehrmals wiederholt, und obgleich ich eine ziemlich große Anzahl von Individuen gefunden habe, die, sowohl beim Oeffnen, als beim Schließen des Kreises, Zeichen von Schmerz gaben, so tritt das Factum doch meist in derselben Weise hervor, wie von *Marianini* beschrieben worden. Gern lasse ich einem so geschickten Beobachter Gerechtigkeit widerfahren; aber ich muß bemerken, daß ich jedesmal die von Herrn *Marianini* besprochenen Schmerzzeichen sich erneuern gesehen habe, so oft ich bloß den oberen Theil des Frosches in den Kreis brachte, indem ich die beiden Leitungsdrähte der Säule, den positiven und negativen, auf zwei beliebigen Punkten des Rückens und Bauches applicirte. Ich füge noch hinzu, daß in diesem Falle jene Zeichen viel deutlicher sich aussprechen, als bei jeder anderen Anordnung, und daß sie jederzeit beim Schließen des Kreises hervortreten, die Richtung des Stromes sey übrigens welche sie wolle. Hier ergießt sich indeß der elektrische Strom in den Muskelapparat; er durchwandelt keinen regelmäßigen, mit dem Nervensystem in Beziehung stehenden Weg; und dennoch giebt das Thier die augenscheinlichsten Zeichen von Schmerz: Verdrehungen, Beängstigungen, Oeffnen und Schließen der Augen, eine Art von Schrei u. s. w. In diesem Falle müssen wir sagen, der Frosch leide nicht durch den diese Empfindung fortleitenden Nerven, son-

dem durch die gewöhnlichen Contractionen der Muskeln; keines der edelen Eingeweide kann der Heftigkeit dieser Bewegungen entgehen; alle empfinden mehr oder weniger deren Einfluss, und jedes giebt denselben in der ihm eigenthümlichen Weise kund. Ich gestehe gern, daß immer noch übrig bleiben wird zu erklären, woher es komme, daß die gewöhnlichen Contractionen bald entstehen, wenn man den Kreis schließt, bald wenn man ihn öffnet; die Unwissenheit aber, in der man sich befindet in Hinsicht auf die Ursache dieses Wechsels, mindert die Gefahr nicht, daß dem Nerven Functionen zugeschrieben werden, die ihm nicht zukommen, indem man ihm das Fortpflanzen einer schmerzhaften Empfindung unter den gegebenen Umständen aufbürdet; denn in den Versuchen des Herrn *Marianini* bildet der ganze Körper des Frosches ein Glied der Kette, und die Contractionen der Muskeln des Körpers reichen hin, das Thier grausam zu quälen.

Um jede Schwierigkeit zu heben, müßte man auf den Nerven allein wirken glaube ich. Es ist eine wohl bewährte Thatsache, daß, wenn man bloß einen Theil des Schenkelnerven in den Kreis bringt, die unteren Glieder des Frosches bald beim Schließen, bald beim Eröffnen des Kreises in Bewegung gerathen, je nachdem der Strom in dieser oder jener Richtung verläuft. Bei dieser Anordnung sind die unteren Glieder von dem Kreise ausgeschlossen, und doch bewegen sie sich; dies kann nur von dem Nerven herrühren, welcher, von dem Strome berührt, in seine entferntesten Zweige die Erschütterung fortpflanzt, welche er erlitten hat. Was geschieht in diesem Fall aber in den oberen Gliedern des Thieres? Durchaus nichts,

wenn der Versuch gut angestellt wird, d. h. in der Weise, daß nur der Nerv allein ein Glied der Kette bildet. Es findet hierbei, wie mir scheint, keine Art von Fortpflanzung nach der Kopfseite hin Statt, oder diese ist mindestens von der Art, daß der Frosch sie durch kein äußeres Zeichen kund giebt. Wenn sich die oberen Theile des Körpers zusammenziehen und Zeichen von Schmerz geben sollen, so müssen sie sich selbst im Kreise befinden; dann wirkt der Strom in gewöhnlicher Weise auf die Nerven, und die Contractionen, welche hieraus entstehen, sind von Krämpfen und Beängstigungen begleitet, weil diese Bewegungen sich den empfindlichsten Eingeweiden mittheilen.

Um übrigens etwas tiefer einzudringen in diesen Gegenstand, muß man die Erscheinungen, welche der Nerv unter Einwirkung der Elektricität darbietet, mit Sorgfalt zergliedern. Diese Erscheinungen werden in demselben Maße schwächer, als die natürliche Erregbarkeit abnimmt. Die Physiker haben sich bis jetzt darauf beschränkt, zwei verschiedene Zustände zu unterscheiden: den Zustand *großer Erregbarkeit*, in welchem der Frosch sowohl beim Schließen als beim Öffnen der Kette zuckt; und den *geschwächten Erregbarkeit*, in welchem die Contractionen sich nur in dem einen oder dem andern dieser beiden Momente kund geben. Versuchen mit mehr als 100 Individuen zufolge, habe ich die Nothwendigkeit erkannt, *fünf verschiedene Zustände* zu unterscheiden.

Vier verschiedene Beobachtungen bieten sich dar für jeden der genannten beiden Momente, wenn man das Gesetz dieser Erscheinung vollständig entziffern will. In der That kann der Strom in zwei verschiede-

nen Richtungen die Nerven durchdringen, und bei jeder Richtung ist zu beachten, was im Momente des Oeffnens der Kette vor sich geht. Jede dieser Beobachtungen ist wohl unterschieden. Der Kürze halber und um zu gleicher Zeit jede Verwirrung zu verhüten, werden wir jederzeit mit dem Ausdrucke *directer Strom* denjenigen bezeichnen, welcher von dem Kopfe zu den Füßen des Thieres verläuft und die Nerven in der Richtung ihrer Verzweigung durchdringt; *umgekehrter Strom* werden wir denjenigen nennen, welcher von den Füßen zum Kopfe geht und eine der Nerven-Verzweigung entgegengesetzte Richtung verfolgt. Den Moment des Schließens und Oeffnens der Kette werden wir blos mit den beiden Worten: beim *Schließen* und *Oeffnen*, andeuten. Bisweilen hat man auch noch von Wirkungen zu sprechen, welche unter mehreren Umständen sich zeigen, während der Frosch ohne Unterbrechung der stetigen Einwirkung des Stromes ausgesetzt bleibt; dann ist der Kreis *geschlossen* und dieser Ausdruck wird hinreichen, um diesen Zwischenzustand zu bezeichnen.

Die Beobachtungen, zu deren Beschreibung ich jetzt überzugehen im Begriffe bin, sind mit Fröschen angestellt, welche nach *Galvani's* Manier präparirt worden, bis auf den fast einzigen Unterschied, daß man dem Thiere nur einen der beiden Schenkelnerven liefs. Dadurch ist man gesichert, daß kein anderer Strom circulirt, als der, welchen man selbst in den der Beobachtung unterworfenen Nerven einleitet, und die Resultate können daher nichts Zweideutiges haben. Wir werden in der Folge auch vom Muskel sprechen; zuerst aber studiren wir den Nerven für sich allein.

Damit er so wenig als möglich entartet werden möge durch die Elektricität, haben wir lieber nur schwache Ströme in Anwendung gebracht. Ein aus zwei, in Hinsicht auf ihre elektromotorische Kraft wenig von einander verschiedenen, Metallen bestehender Bogen eignet sich am besten für diesen Gegenstand. Der Bogen, dessen ich mich gewöhnlich bediene, besteht aus zwei Drähten, von Zink und von Platin; indess bediene ich mich zuweilen an seiner Statt eines anderen Bogens von Kupfer und Eisen, um deutlichere Wirkungen zu erhalten, wenn dieß von Nutzen ist.

Beobachtungen, den Nerven allein betreffend.

Erster Zustand.

Ich präparire einen Frosch nach *Galvani's* Manier, lasse ihm aber, wie bereits gesagt, nur einen einzigen Nerven; ohne Zeitverlust bringe ich augenblicklich die beiden Enden meines heterogenen Metallbogens, Kupfer und Platin, auf zwei Punkte jenes Nerven, indem ich mich sorgfältig hüte, den Muskel dabei nicht zu berühren. Der Frosch zieht sich sowohl beim Schließen, als beim Oeffnen des Kreises zusammen. Während der Zeit, wo der Kreis geschlossen ist, giebt der Frosch keine andere Zeichen von Empfindung, als die, welche von der Lebensthätigkeit herühren. Nachstehende Tafel giebt die Uebersicht der Resultate.

<i>Directer Strom</i>	<i>Umgekehrter</i>
Beim Schließen: Zuckungen.	Zuckungen.
Geschlossen: Nichts.	Nichts.
Beim Oeffnen: Zuckungen.	Zuckungen.

In diesem ersten Zustande, wo der Frosch sehr erregbar ist, geben sich die Contractionen in beiden

Epochen, im Anfang und am Ende, ohne wahrnehmbaren Unterschied kund. Wenn die Contractionen in der ersten Epoche bisweilen kräftiger zu seyn scheinen, so kommt doch gleichfalls auch das Gegentheil vor. Diese Unregelmäßigkeiten verdienen nicht, daß man sich dabei aufhält; denn der Nerv hat natürlich Momente größerer oder geringerer Erregbarkeit, welche, nach Maßgabe ihres Zusammenfallens mit dem Schließen oder dem Oeffnen des Kreises, nothwendigerweise die Resultate abändern müssen. Es kommt z. B. nicht selten vor, daß die Frösche während des Versuches von Starrkrämpfen befallen werden; und in diesem Zustande zuckt das Thier oft viel stärker, als im Augenblicke zuvor.

Zweiter Zustand.

In dem Maße als der Frosch seine Lebhaftigkeit verliert, erlangen die Zuckungen in den beiden Zeitabschnitten, am Anfang und am Ende des Versuches, eigenthümliche Charaktere. Die Unterschiede hängen von der Richtung des Stromes ab, und die ersten, welche in erwähnungswerther Weise hervortreten, sind die nachfolgenden. Von jetzt an kommt die Zeit, während die Kette geschlossen ist, nicht mehr in Betracht; dieser Theil des Versuches bietet nichts Besonderes dar.

<i>Directer Strom</i>	<i>Umgekehrter</i>
<i>Beim Schließen:</i> Starke Zuckungen.	Nichts.
<i>Beim Oeffnen:</i> Schwache Zuckungen.	Starke Zuckungen.

Diese Periode ist dadurch ausgezeichnet, daß sie eine neue Eigenthümlichkeit vor Augen führt, daß der directe Strom nämlich fortfährt Erschütterungen zu bewirken, sowohl beim Schließen, als beim Oeffnen

des Kreises, während der umgekehrte Strom nur in dem letzteren Zeitabschnitte wirkt.

Dritter Zustand.

Die Erregbarkeit des Frosches wird noch schwächer; man bemerkt jetzt Folgendes:

<i>Directer Strom</i>	<i>Umgekehrter</i>
<i>Beim Schließen:</i> Starke Zuckungen.	Nichts.
<i>Beim Öffnen:</i> Nichts,	Starke Zuckungen.

In dieser Periode verliert der directe Strom die Fähigkeit im Momente der Oeffnung des Kreises Zuckungen zu erregen, und wird sonach, wenn auch nicht in Wirklichkeit, doch wenigstens dem Anscheine nach, dem umgekehrten Strome wieder ähnlich in Hinsicht auf Intensität der Wirkungen. Der ganze Unterschied besteht darin, daß dieselben Erscheinungen, welche bei dem einen Strom anfangs sich zeigen, bei dem entgegengesetzten Strom am Ende zum Vorschein kommen. Mit einem Worte, das Phänomen der Umkehrung tritt jetzt vor Augen. Dieses ist der Moment, welchen die Physiker bisher abgewartet haben, um die Ursache der Zuckungen zu studiren, und ohne Zweifel ist dieser Moment einer von denen, in welchem der Frosch nur sehr wenig Anomalien zeigt. Es ist indeß keinesweges der einzige, auf welchen die Aufmerksamkeit gerichtet werden muß; denn er umfaßt nur einen Theil der Elemente, die bei Erforschung des allgemeinen Gesetzes, welches diese Klasse von Thatfachen beherrscht, zu erörtern sind.

Vierter Zustand.

Die Lebhaftigkeit des Frosches ist noch schwächer; die Resultate sind jetzt:

<i>Directer Strom</i>	<i>Umgekehrter.</i>
<i>Beim Schließen:</i> Zuckungen.	Nichts.
<i>Beim Öffnen:</i> Nichts.	Nichts.

Blos in einem einzigen Falle zeigen sich jetzt noch Zuckungen, im Momente, wo der direkte Strom beginnt. Im vorigen Zustande nahm man Zuckungen von scheinbar gleicher Stärke wahr, unter übrigens ganz umgekehrten Verhältnissen. Hier besteht nur im ersten Falle noch Wirkung, was auf ein gewisses Uebergewicht des Stromes, welcher dieselbe hervorbringt, hinzudeuten scheint.

Fünfter und letzter Zustand.

Der Nerv reagirt nicht mehr auf den heterogenen Metallbogen, Kupfer und Platin; die Zuckungen kommen in keinem Falle mehr zum Vorschein; die Erregbarkeit hat mehr und mehr abgenommen, und diese Abnahme genügt, um die Abwesenheit aller Wirkung zu erklären. Der Nerv trocknet in der That nach und nach aus, und die elektrische Leitungsfähigkeit wird in demselben Maße schwächer, als er seine Feuchtigkeit verliert; indess darf man dieser Ursache doch keinesweges das Aufhören der Schläge beimessen. In der That, wenn man den Strom vom Nerven zum Muskel überleitet, indem die unteren Glieder des Frosches in den Kreis aufgenommen werden, so wird man die Zuckungen jederzeit wieder zum Vorschein kommen sehen.

Ueberflüssig ist die Bemerkung, daß der Ausdruck: der Nerv ist nicht mehr erregbar, nur einen relativen Sinn habe, und sich auf die Stärke des zum Versuch angewandten Stromes bezieht. Der Nerv, welcher für die Wirkung eines Platin Kupfer-Bogens unempfindlich geworden, kann immer noch durch einen wirksameren Metallbogen, und noch leichter durch die Wirkung von Säulen erregt werden.

*Theorie der Zuckungen.**Allgemeine Betrachtungen.*

Wir haben in den Nerven zwei Arten von elektrischen Strömen eingeleitet, den directen und den umgekehrten; in jedem Falle sind 3 Momente zu berücksichtigen, nämlich was

1. im Momente des Schließens,
 2. während des Geschlossenenseyns
 3. im Momente der Oeffnung
- des Kreises vorgeht.

Wahr ist es, daß der Frosch, während er ein Glied der geschlossenen Kette bildet, kein Zeichen von Bewegung giebt; jedoch ist es nicht wahrscheinlich, daß der Strom, während er im Nerven circulirt, nicht eine gewisse Wirkung auf denselben ausüben sollte. Wir wissen aus einem berühmten Versuche *Volta's*, daß ein Frosch, der ungefähr eine halbe Stunde lang dem Strom einer Säule unterworfen worden, sich nicht bewege unter dem Einflusse desselben Stromes. Hingegen erleidet der Frosch lebhaftere Erschütterungen, wenn man ihn der Einwirkung des entgegengesetzten Stromes unterwirft. Man sieht hierdurch, daß die länger anhaltende Wirkung eines Stromes den Nerven zwar nicht desorganisirt, daß er ihn aber doch bis auf einen gewissen Punct verändert und in einen Zustand versetzt, der verschieden ist von seinem natürlichen. Wenn man den Nerven nur kurze Zeit der elektrischen Thätigkeit unterwirft, so gewöhnt er sich nicht daran, und die Kraft, welche ihn das erste Mal erschüttert, bringt beim zweiten, dritten u. s. w. Male noch dieselbe Wirkung hervor. Wird er aber längere Zeit in dem außergewöhnlichen Zustand

erhalten, so gewöhnt er sich an diesen neuen Zustand, und kann mehr oder minder lange Zeit nach dem Aufhören des diese Veränderung bewirkenden Stromes in demselben verharren; wird also der nämliche Strom, nachdem er einige Zeit zu wirken aufgehört hatte, von Neuem angewandt, so findet er den Nerven noch in demselben Zustande wieder, in welchen er ihn zu versetzen strebte, und der Nerv empfindet mithin nichts mehr und nichts weniger, als wenn er einer längeren ununterbrochenen Einwirkung des Stromes unterworfen gewesen wäre.

Alles gewinnt ein anderes Ansehen, wenn man den Strom nachher umkehrt. Der Nerv hatte sich an die Einwirkung des elektrischen Fluidums gewöhnt, welches denselben zum Beispiel in der Richtung seiner Verzweigungen durchlief; wir heben diese Wirkung nun auf und lassen an ihrer Stelle einen Strom einwirken, welcher in einer dieser Nervenverzweigung entgegengesetzten Richtung verläuft. Jemehr sich der Nerv an den ersten Einfluß gewöhnt hatte, desto weniger wird er dazu disponirt seyn den zweiten zu ertragen; nichts ist daher natürlicher, als einen Frosch, der gewissermaßen todt erscheint während der Circulation des ersten Stromes, plötzlich wieder lebendig werden zu sehen unter dem Einflusse des zweiten von entgegengesetzter Natur.

Der eben angeführte Versuch belehrt uns nicht, worin die Modificationen bestehen, welche der Nerv unter der Einwirkung der beiden Ströme, des directen und des umgekehrten, erleidet; sie beweiset blos, daß die beiden dadurch erzeugten Modificationen verschieden sind, was ohnehin, ganz unabhängig von dem

thatsächlichen Beweise, natürlich gewesen seyn würde im Voraus zu vermuthen. Der Nerv ist ganz ohne Zweifel dergestalt organisirt, gewisse Bewegungen in der Richtung seiner Verzweigungen fortzupflanzen, und es genügt, daß er gewisse Functionen in einer gegebenen Richtung erfülle, um vernünftigerweise voranzusetzen, daß das galvanische Fluidum, indem es denselben in entgegengesetzten Richtungen durchwandert, andere Veränderungen darin hervorbringe. Wir sind weit entfernt von der Annahme, als ertheilten wir den Bau der Nerven; nichts destoweniger wollen wir hier beispielweise an eine ganz alltägliche, in unserem hier vorliegenden Fall über entscheidende Thatsache erinnern. Man weiß, wie gewisse Thiere sich benehmen, wenn man sie in der Richtung ihrer Haare oder derselben entgegen streicht; in demselben Maße als sie sich über die erste Art des Streichens erfreuen und sich dabei behaglich fühlen, werden sie gereizt und scheinen sie unangenehme Empfindungen zu erleiden bei der zweiten. Ohne Zweifel läßt sich der so ungemein zarte Bau der Nerven nicht mit der viel gröbsten Organisation der Haut vergleichen. Wenn aber nur eine gegebene Bewegung, indem sie auf weniger empfindliche Theile des Thieres wirkt, durch eine einfache Veränderung der Richtung so verschiedene Wirkungen hervorbringt, welche Verschiedenheiten werden wir nicht erst bei den Nerven erwarten dürfen, wenn diese Organe, die eine so ausgezeichnete Empfindlichkeit für die geringsten Eindrücke besitzen, in ihrem innersten Gewebe von entgegengesetzten Kräften ergriffen werden.

Die Analogie nicht minder, als die Erfahrung,

berechtigt uns folgende beiden Grundsätze der elektrischen Physiologie aufzustellen.

I.

Die beiden Ströme, der directe und der umgekehrte, wirken verschieden auf den Nerven und verändern ihn jeder auf eine besondere Weise. Wir werden diese beiden Veränderungen mit den Namen der Ströme bezeichnen, von welchen sie herrühren, und dann sagen *directe Veränderung*, *umgekehrte Veränderung*.

II.

Diese Veränderungen lassen nach dem Aufhören ihrer Ursache entweder Spuren zurück in dem Nerven oder nicht, je nach dem Zeitraume, während dessen er der Einwirkung dieser störenden Ursachen unterworfen war. Wenn diese Zeit lange währt, so ist die Veränderung dauernd, vorübergehend aber, wenn sie kurz war.

Was die gewöhnlichen Contractionen des Frosches anlangt, so muß man sich zunächst erinnern, daß sie sich nur beim Schließen und beim Oeffnen des Kreises kund geben. Sie finden also nur dann Statt, wenn der Nerv plötzlich seinen Zustand verändert. Wir wissen in der That aus einem schönen Versuche *Marianini's*, daß man den Strom nur nach und nach einzuleiten braucht, um das Erscheinen der Zuckungen zu verhindern. Hieraus folgt der dritte Grundsatz:

III.

Der Nerv wird nur dann kräftig durch die Electricität erregt, wenn dieses Agens ihn plötzlich aus einen der drei folgenden Zustände in den andern überführt:

1. Natürlicher Zustand, vor der Wirkung des Stroms;
2. Zustand directer Veränderung, welche durch Circulation des directen Stromes, und
3. Zustand umgekehrter Veränderung, welche durch Circulation des umgekehrten Stromes hervorgebracht wird.

Worin die Verschiedenheit dieser drei Zustände bestehe, ich wiederhole es, das wissen wir nicht. Demungeachtet läßt sich schon voraussehen, unter welchen Umständen die stärkste Erschütterung Statt finden werde. Es giebt zwei Bedingungen, welche diese Gattung von Wirkungen bestimmen: die erste ist, daß der Nerv aus einem Zustand in den anderen übergehe; die zweite, daß dieser Uebergang sehr rasch vor sich gehe. Die stärkste Erschütterung wird daher dann Statt finden, wenn die größte Verschiedenheit des Zustandes sich mit der größten Schnelligkeit der Zustandsveränderung paart.

Dies sind die Principien und allgemeinen Betrachtungen, welche dazu dienen, das verwickelte Phänomen der Zuckungen zu zergliedern. Ehe wir zur Anwendung dieser Principien auf die verschiedenen Zustände des Frosches schreiten, bleibt uns nun nichts mehr übrig, als die Frage recht genau und scharf ins Auge zu fassen. Jeder Strom hat die Tendenz den Frosch in zwei distincten Epochen in Bewegung zu setzen, beim Schließen und beim Oeffnen des Kreises. In der ersten Periode sind die vier Contraktionen beinahe gleich. Wenn sie alle in demselben Maße abnehmen, wie die Erregbarkeit des Nerven, so würde das Phänomen nichts Besonderes haben. Das Besondere aber liegt darin, daß die vier verschiedenen Con-

tractionerscheinungen, von der ersten Periode an, dermaßen ungleich werden an Stärke, daß eine nach der andern erlischt. Zwei unter denselben verschwinden viel eher als die beiden andern, und können durch das Beiwort *schwache* unterschieden werden. Sie verschwinden nach folgender Ordnung:

1. Die schwächste Contraction bewirkt der umgekehrte Strom beim Schließen.
2. Eine minder starke Contraction bewirkt der directe Strom beim Oeffnen.
3. Eine nicht sehr starke Contraction erregt der umgekehrte Strom beim Oeffnen.
4. Die stärkste Contraction erregt der directe Strom beim Schließen.

Dieses ist der Gang der Erscheinung. Es bleibt uns nun die Untersuchung übrig, wie diese Wirkungen zu erklären und wie sie nach Maßgabe der Kraft des Stromes variiren; denn man wird sich erinnern, daß wir bis jetzt nur die Eigenthümlichkeiten studirt haben, welche der Nerv unter Anwendung heterogener Metallbogen von geringer Energie zeigt.

Erläuterung des Gesetzes der Contractionen.

Erste Periode.

Directer Strom	(beim Schließen beim Oeffnen)	Fast gleich starke Zuckungen.
Umgekehrter Strom	(beim Schließen beim Oeffnen)	

In dieser ersten Periode bieten die Zuckungen im Allgemeinen keine merkbaren Verschiedenheiten dar. Diese Gleichheit darf aber nicht dadurch erklärt werden, daß man sagt, die Elektrizität wirke unter allen vier Umständen in derselben Weise. Eine solche Anlegung würde mit den so eben aufgestellten allgem-

nen Principien im Widerspruche stehen. Man muß im Gegentheile sagen, daß die Elektrizität zwar in jedem Fall eine eigenthümliche Wirkung ausübe, wenn der Nerv sich aber im Zustande des *Maximums* seiner Erregbarkeit befindet, so sind die Contractionen bei jeder Art der Einwirkung zu lebhaft, als daß die von der angewandten Erregungsart abhängigen Verschiedenheiten unterschieden werden könnten. Diese Erklärung scheint große Wahrscheinlichkeit für sich zu haben; denn man kann in diesem Zustande großer Erregbarkeit, anstatt eines sehr schwachen Metallbogens, einen viel energischer wirkenden anwenden, ohne eine der Ungleichheit ihrer elektromotorischen Kräfte verhältnißmäßig entsprechende Verschiedenheit der davon bewirkten Zuckungen wahrzunehmen. Unser gewöhnlicher Bogen ist von Kupfer und Platin; der Bogen aus Kupfer und Eisen bringt beinahe ganz die nämlichen Wirkungen hervor.

Zweite Periode.

Erste Epoche.

Beim Schließen (directer Strom: starke Zuckung.
umgekehrter Strom: nichts.

In diesem Momente treffen beide Ströme, der directe und der umgekehrte, den Nerven in seinem natürlichen Zustand an. Sie dringen mit gleicher Leichtigkeit in ihn ein; denn wir setzen voraus, daß alle Umstände übrigens sich ähnlich verhalten. Der eine Strom aber, nämlich der directe, erregt den Nerven in der Richtung seiner Verzweigung und bewirkt eine sehr deutliche Erschütterung; der andere Strom, der umgekehrte, wirkt in entgegengesetzter Richtung auf den Nerven und bringt keine Wirkung hervor. Der

Nerv hat einen eigenthümlichen Bau, der ohne Zweifel dazu bestimmt ist, gewisse Bewegungen in einer einzigen Richtung, in der Richtung seiner Verzweigung, fortzupflanzen. Wir können also naturgemäß annehmen, daß der directe Strom seine Wirkung bloß deshalb äußert, weil er den Nerven beim ersten Anlauf in der Richtung seiner Fasern erschüttert; und ganz einfach würde sich mithin erklären, warum bei dem umgekehrten Strome, der in entgegengesetzter Richtung, in welcher der Nerv sich nicht verzweigt, wirkt, die Contractionen ausbleiben. Wenn derselbe Strom eine Erschütterung bewirkt, so lange der Nerv eine größere Erregbarkeit besitzt, so will das bloß so viel sagen, daß der Nerv die Bewegung, welche ihm mitgetheilt wird, wie eine elastische Saite in beiden Richtungen fortzupflanzen strebt, viel stärker aber in der Richtung, nach welcher hin das Bewegungsvermögen (*force motrice*) des Nerven wirkt, als in entgegengesetzter Richtung.

Zweite Epoche.

Beim Oeffnen (directer Strom: schwache Zuckung.
umgekehrter Strom: starke Zuckung.

Die Circulation des directen Stromes strebt die Structur des Nerven zu verändern in der Richtung seiner Fasern, oder in der Richtung seiner Verzweigung; der umgekehrte Strom hat die Tendenz diese Veränderung in entgegengesetzter Richtung zu bewirken. Man darf voraussetzen, daß der Nerv die erste Art der Veränderung von Natur leichter ertrage, als die letztere. Im Sinne dieser Hypothese, die sicherlich Niemand ungereimt nennen kann, wird sich der durch den directen Strom modificirte Nerv, unter übrigens

gleichen Umständen, in einem minder gewaltsamen Zustande befinden, als der durch den umgekehrten Strom modificirte. Der erstere wird daher, beim Oeffnen des Kreises, insofern er sich in einem weniger unnatürlichen Zustande befand, nur eine schwache Erschütterung bewirken; eine viel stärkere aber der andere, welcher mehr aus seinem natürlichen Zustande gedrängt war.

Dritte, vierte und fünfte Periode.

Nach vorstehenden Erläuterungen bieten die Wirkungen, welche sich in diesen drei letzteren Perioden kund gaben, keine Schwierigkeit mehr dar. Die Erregbarkeit sinkt mehr und mehr im Nerven und die schwächsten Contractionen verschwinden in demselben Maße.

Die Erschütterung, welche am letzten verschwindet, ist diejenige, welche der directe Strom im Momente der Oeffnung des Kreises bewirkt; die vorletzte ist diejenige, welche vom umgekehrten Strom im Momente, wo der Kreis geschlossen wird, herrührt. Dieses sind die beiden Erschütterungen der dritten Periode; sie sind lange von ziemlicher Stärke und bilden gewissermaßen Gegensätze gegen einander; endlich überwiegt der directe Strom und bleibt allein noch fähig Contractionen zu erzeugen.

Schwankungen des Gesetzes der Contractionen.

Das Uebergewicht, welches wir so eben im directen Strom erkannt haben, ist eine Thatsache, die sich aus wiederholten Beobachtungen an einer grossen Anzahl von Individuen bei Anwendung von heterogenen Metallbogen aus Kupfer - Platin und Kupfer - Eisen ergeben hat. Dieses Uebergewicht scheint demnach

wohl begründet zu seyn für den Fall, wo so schwache Kräfte wirken. Findet dasselbe aber auch Statt bei Strömen von größerer Energie?

Der umgekehrte Strom verursacht ebenfalls eine starke Zuckung beim Oeffnen des Kreises. Da diese Zuckung von der Veränderung abhängt, welche die Circulation des elektrischen Fluidums in dem Nerven hervorbringt, so ist einleuchtend, daß, insofern diese Veränderung unter dem Einflusse schwacher Ströme nicht sehr bedeutend ist, auch die Wirkung der entsprechenden Erschütterung viel schwächer seyn könne, als diejenige, welche von der unmittelbaren Einwirkung des directen Stromes herrührt. Aber begreiflich ist es auch, daß dieselbe Veränderung unter dem Einflusse wirksamerer Ströme einen so hohen Grad erreichen kann, daß sie Wirkungen hervorbringt, die alle anderen übertreffen. Wirklich verhält sich die Sache auch genau so, und es ist nicht einmal nöthig statt außerordentlich schwacher Ströme sehr energische anzuwenden, um sich davon zu überzeugen; man braucht meistens nur statt eines Platin-Kupferbogens einen Kupfer-Zinkbogen anzuwenden, um die von dem umgekehrten Strome herrührende Zuckung zuletzt verschwinden zu sehen. Dieses ist ein Resultat von auffallender Wichtigkeit; es beweiset in der That:

1. Daß das Gesetz der Contractionen nicht constant ist, vielmehr mit der Intensität des Stromes sich ändert;
2. Daß energische Ströme eine verhältnißmäßig stärkere Wirkung beim Oeffnen des Kreises, als beim Schließen desselben äußern, bei schwachen Strömen aber das Gegentheil Statt finde;

3. Dafs dieser Umstand recht scharf und klar bewiesen werden mußte, um den Schlüssel des Phänomens nicht entslüpfen zu lassen;

4. Dafs sich endlich die Data, unter physiologischem Gesichtspuncte, den Schwankungen, welche das Gesetz der Contractionen der Intensität des Stromes gemäß erleidet, so gut anschmiegen, dafs man sie, wie ich glaube, in keiner anderen Weise würde auffassen können.

Die Individuen, mit welchen unsere Versuche angestellt worden, waren im Allgemeinen sehr kräftig, mehr klein als groß. Der größte Theil der Beobachtungen wurde im Herbste, bei einer Temperatur von 10 bis 15° Cent., angestellt. Ich hebe diesen Umstand deshalb hervor, weil es mich nicht überraschen würde, wenn das Gesetz der Contractionen nicht bloß bei verschiedenen Classen der Individuen, sondern auch bei denselben Individuen in verschiedenen Jahreszeiten, Schwankungen wahrnehmen lassen sollte. Woran ich nicht zweifeln kann ist, dafs solche Subjecte, welche, entweder in Folge langer Entziehung von Nahrungsmitteln, oder irgend anderer Entbehrungen und Leiden halber, nur wenig Erregbarkeit noch besitzen, beinahe alle Ausnahmen zeigen von der allgemeinen Regel. Bei solchen Individuen verschwindet sehr oft diejenige Zuckung zuerst, welche vom directen Strome beim Oeffnen des Kreises bewirkt wird. Diese Contraction ist eine der beiden schwächeren und ihr schnelles Verschwinden hat kaum etwas Auffallendes. Was aber bei weitem mehr überrascht, ist der Umstand, dafs bei gewissen Individuen der Fall eintritt, dafs eine der stärkeren Zuckungen eher ausbleibt als eine oder die

andere der schwächeren. Diese Anomalien verdienen sämmtlich ein besonderes Studium, und nur im Vorübergehen werden sie hier angedeutet, um uns nicht in ein anderes Labyrinth zu verirren; recht lebhaft wünschen wir jedoch, daß irgend ein Physiolog an dieser Gattung von Untersuchungen Interesse nehmen und sie so vollständig, als sie dessen nur fähig sind, entwickeln möchte.

Eigenthümlicher Charakter der Contractionen nach Oeffnung des Kreises.

Wenn man den Umlauf des Stromes unterbricht, so hat dieser bereits längere oder kürzere Zeit im Nerven circulirt und dadurch eine gewisse Veränderung in demselben bewirkt. Diese mag übrigens nun bestehen, worin sie wolle, so wird doch nothwendig eine gewisse Zeit dazu gehören, damit sie ihr *Maximum* erreiche. Man wird daher offenbar den Strom diese ganze Zeit hindurch wirken lassen müssen, wenn man die stärkste Zuckung erhalten will, deren das Thier in dem besonderen hier besprochenen Falle fähig ist. Unterbricht man den Kreislauf viel früher, so wird die Zuckung auch eben so viel schwächer seyn. Dieser Unterschied ist so offenkundig, daß es vielleicht keinen einzigen Physiker giebt, welcher ihn nicht wahrgenommen hätte. Herr *Marianini* hat denselben ganz speciell hervorgehoben, ihn selbst mit einiger Genauigkeit während einer seiner Untersuchungen gemessen. In diesem Falle fand die stärkste Erschütterung Statt, wenn man den Kreis 8 bis 10'' lang geschlossen hatte*), und diese Wirkung war dreimal

*) *Jahrb.* 1829. II. 323.

größer als die, welche man erhielt, wenn der Kreis nur einen Augenblick geschlossen blieb.

Wir haben bereits Gelegenheit gehabt an den Versuch *Volta's* zu erinnern, der sich auf die Wirkungen bezieht, welche man wahrnimmt, wenn ein Frosch ungefähr eine halbe Stunde lang der Einwirkung der Säule unterworfen bleibt. Während eines so langen Zeitraums erlangt der Nerv eine neue Eigenschaft, die nämlich, sich an seinen neuen Zustand bis zu dem Grade zu gewöhnen, daß er nicht merklich afficirt wird. Dieses ist ein besonderer Fall, von dem bereits die Rede war, und der keiner weiteren Erläuterungen bedarf.

Muskel und Schenkelnerv.

Bis jetzt haben wir nur ein einziges System studirt, das Nervensystem; wir können nun noch hinzufügen, daß durch die Gegenwart des Muskels das mittelst des Cruralnerven beobachtete Gesetz der Contractionen nicht abgeändert werde. In der That, man bringe einen in gewöhnlicher Weise präparirten Frosch dermaßen in den elektrischen Kreis, daß der Strom vom Cruralnerv aus durch die unteren Extremitäten hindurchgehe, und man wird dieselben Wirkungen beobachten, die in den vorhergehenden Artikeln zergliedert worden sind. Es wird ohne Zweifel einige Verschiedenheit in Hinsicht auf Intensität der Erschütterungen Statt finden, aber das Gesetz der Contractionen wird dadurch nicht verändert seyn; dieses Gesetz bleibt das nämliche, der Muskel werde gleichzeitig erregt mit dem Nerven oder nicht.

Ich habe mich sorgfältig bemüht dieses Ergebniss außer Zweifel zu setzen, welches einen physiologischen

Grundsatz evident macht, über welchen noch einige Zweifel übrig bleiben konnten, ungeachtet der berühmten Versuche, welche *Volta* anstellte, um *Galvani's* Ansichten zu bekämpfen. Dieser Grundsatz ist, daß der von dem elektrischen Strome getroffene Muskel sich nie durch eigenthümliche Thätigkeit zusammenzieht, sondern jederzeit lediglich in Folge der Anregung, welche der Nerv empfängt und auf den Muskel überträgt; und da die Gegenwart des Muskels in keinem Falle das Verhalten der Nerven abändert, so muß man in der That sagen, daß der Muskel in allen seinen Punkten die nämliche Erregbarkeit besitze wie der Nerv, oder daß er sich unter allen Umständen vollkommen leidend verhalte. Nun aber erscheint die Annahme, daß der Muskel dieselbe Erregbarkeit besitze wie der Nerv, dermaßen als eine physiologische Ungereimtheit, daß bei der Wahl zwischen beiden Erklärungen kein Zaudern Statt finden kann.

Wenn man übrigens den Muskel so isoliren könnte, wie den Schenkelnerven, so würde man die Frage leicht auf directem Weg entscheiden können, indem man beobachtete, wie der in dieser Weise von dem Einflusse des Nervensystems unabhängig gemachte Muskel sich verhalten würde; ein solcher Versuch ist aber nicht anstellbar; denn die letzten Nervenverzweigungen dringen dergestalt in das Innere der Muskelsubstanz ein, daß man sie nicht einmal unterscheiden und noch viel weniger zu trennen im Stande ist. Indess giebt es dennoch einen Versuch, der wenn nicht ganz, doch mindestens zum großen Theile den eben genannten ersetzt, welcher nicht angestellt werden kann.

Die Punkte der Muskeln, welche sich am lebhaft-

testen zusammenziehen unter dem unmittelbaren Einflusse des elektrischen Fluidums, sind bekannt: es sind die fleischigen Theile der Schenkel und Beine (*les parties de la pulpe des cuisses etc.*). Man nehme einen recht kräftigen Frosch und lasse durch diese Punkte einen sehr schwachen Strom hindurchgehen, zum Beispiel einen solchen, wie ihn unser Kupfer-Platinbogen liefert; dieser Strom ist, wenn er auf den Nerven applicirt wird, fähig den Frosch aus der Tasse herauspringen zu machen, in welche man gewöhnlich die Extremitäten desselben hineinhängen läßt. Wird derselbe Strom auf die reizbarsten Theile des Muskels applicirt, so bringt er keine Spur von Wirkung hervor. Nun aber steht der Muskel in Hinsicht auf Leitungsfähigkeit dem Nerven sicherlich nicht nach; überdies ist die Berührungsfläche des Metallbogen-Endes mit dem Muskel viel größer als die mit dem Nerven. Alle Umstände sind dem Versuche mit dem Muskel günstig; dennoch findet keine Zuckung Statt, weil der Strom so schwach ist, daß er nicht tief genug in das Innere des Muskels eindringt, um die wirklich empfindlichen Punkte, die Endpunkte der Nervenverzweigungen, zu ergreifen.

Uebrigens muß in Bezug auf die Erregbarkeit des Nervensystems noch bemerkt werden, daß der Schenkelnerv viel mehr austrocknet, als seine in der Muskelsubstanz verhüllten Verzweigungen. Diese leiden daher weniger und sind noch reizbar, wenn der Nerv, von welchem sie ausgehen, seine Energie schon gänzlich verloren hat. Dieses ist ein Hauptumstand, den man nicht aus den Augen verlieren darf, wenn man die von dem bloßen Nerven erhaltenen Re-

sultate mit denen vergleichen will, welche Nerv und Muskel zusammengenommen gaben. Die Hauptverschiedenheit besteht darin, daß die Zuckungen, welche man erhält, indem man den Nerven allein reizt, eher verschwinden, als diejenigen, welche von der gemeinschaftlichen Reizung des Nerven und Muskels herrühren; und in der That thut man nichts anderes, indem man den Muskel mit in den Kreis zieht, als daß man zu den unempfindlich gewordenen Schenkelnerven einige seiner Zweige hinzunimmt, deren Erregbarkeit unter dem Schutz ihrer natürlichen Hülle noch unversehrt ist.

Muskel für sich.

Wir haben so eben gesehen, daß der Muskel sich nicht zusammenzieht, wenn man einen hinlänglich schwachen Strom unmittelbar auf denselben einwirken läßt; bei stärkeren Strömen aber geräth er in Bewegung, und die Erschütterung beim Schließen des Kreises kommt zum Vorschein; beim Oeffnen desselben ist die Wirkung aber im Allgemeinen Null, oder sie ist doch sehr schwach. Diese Verschiedenheit zwischen beiden Epochen übersteigt alle Erwartung, wenn man mit Säulen von gewisser Energie experimentirt, indem man die Leitungsdrähte so applicirt, daß der Strom von dem Dickfleische des einen Beins zu dem des andern überströmt. Wenn die Beine auch noch so weit von einander entfernt sind, doch werden sie in dem Momente, wo man den Kreis schließt, heftig gegen einander gedrängt; im Momente des Oeffnens ist die Zusammenziehung der Muskeln aber sehr schwach; oder sie ist gar nicht wahrnehmbar.

Wenn der Schenkelnerv sich sammt den unteren

Extremitäten des Frosches im Kreise befindet, so ist der Strom gezwungen dem ganzen Verlaufe des Nerven zu folgen und folglich, wenn auch nicht durch alle Verzweigungen des Nerven, doch durch die bedeutendsten unter denselben hindurch zu gehen. Entfernt man den Schenkelnerven aus dem Kreise, so hat der Strom keinen Concentrationspunct mehr im Nervensystem; er verbreitet sich in die ganze Masse des Muskels und durchschneidet die Nervenfädchen quer, ohne ihrer Längsrichtung zu folgen, wenn das nicht etwa zufällig eine kleine Strecke weit geschieht.

Die starken Zuckungen bei Unterbrechung des Kreises, welche wir in den vorhergehenden Paragraphen studirt haben, rührten jederzeit von einer durch den elektrischen Strom in der Längsrichtung des Nerven bewirkten organischen Veränderung des letzteren her. Diese Veränderung ist nun aber, in dem gegenwärtig verhandelten Falle, wo der Strom die Richtung keines Hauptnerven verfolgte, gar nicht vorhanden. Die starken Zuckungen beim Oeffnen des Kreises müssen daher zugleich verschwinden mit der Ursache, welche sie erzeugte.

Was die schwachen Erschütterungen anlangt, so bleiben immer ein oder mehrere Nervenfädchen fähig dieselben hervorzubringen, in so fern sie in solcher Richtung verlaufen, daß der Strom sie wenigstens eine kurze Strecke weit ihrer Länge nach durchlaufen kann.

Die starken Schläge, welche beim Schließsen des Kreises Statt finden, bedürfen keiner Erklärung. Im ersten Augenblick entladet sich der Strom und bricht in die ganze Masse des Muskels ein; rasch durchschneidet er die Nerven, die er auf seinem Wege begegnet,

und erschüttert deren Fasern nach allen Richtungen hin. Diese Zuckungen sind, wie man sieht, unabhängig von der Richtung des Stromes. Es sind ganz dieselben, welche Herr *Marianini* mit dem Namen der *idiopathischen* bezeichnet.

Nach diesen, auf die Contractionen, welche in dem Fall entstehen, wo man den Schenkelnerven aus dem Kreise ausschließt, sich beziehenden Erläuterungen bleibt mir blos noch ein Artikel zur Vervollständigung unserer Zergliederung hinzuzufügen übrig, welcher sich auf einen eigenthümlichen Strom bezieht, von dem wir noch nicht gesprochen haben, um den Leser nicht von dem Hauptgegenstande dieser Untersuchung, dem allgemeinen Gesetze der Contractionen, abzuziehen.

Strom des Frosches.

Der nach *Galvani's* Weise präparirte Frosch ist fähig für sich selbst einen elektrischen Strom hervorzubringen. Die Muskeln der unteren Extremitäten, der Beine und Schenkel verrichten nämlich die Function eines negativen, der Schenkelnerv die eines positiven Elements, so daß man den Kreis nur durch einen homogenen, feuchten oder metallischen Bogen zu schließen braucht, um einen Strom zu erhalten, welcher den Frosch von den Füßen zum Rückenmarke durchläuft. Es ist mithin ein umgekehrter Strom, der zwar sehr schwach, aber doch mittelst meines Galvanometers wahrnehmbar ist, und stark genug, um den Frosch eine gewisse Zeit lang in Bewegung zu setzen*).

Die Schläge finden gewöhnlich dann Statt, wenn

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXXVIII. S. 225 ff. — *Poggendorff's Ann.* XIV. 157 ff.

man den Contact vermittelt. Individuen von sehr großer Lebenskraft ziehen sich jedoch gleichmäßig, sowohl in diesem Zeitpunkt, als auch bei Oeffnung des Kreises zusammen. Eine sehr geringe Anzahl von Fröschen zeigt die Contractionerscheinung bloß in letzterer Epoche. Folgende Tafel giebt eine Uebersicht dieser Beobachtungen:

Umgekehrter Strom (beim Schließen: meist Zuckungen,
des Frosches (beim Oeffnen: meist nichts.

Man erhält diese Zuckungen im Allgemeinen nur wenige Minuten lang; bei einigen Individuen dauern sie indess eine Viertelstunde und selbst darüber. In allen Fällen verliert das Thier seine Erregbarkeit gänzlich, bevor es seine elektromotorische Thätigkeit einbüßt; dies beweisen meine Galvanometer, welche in den Kreis schon lange unthätig gewordener Frösche gebracht, das Fortbestehen des ursprünglichen Stromes noch deutlich anzeigen. Dieses Resultat ist interessant, und die Physiker, welche mein Instrument nicht besitzen, können diese Thatsache auch in anderer Weise bewähren. Man nehme einen frisch präparirten Frosch und combinire ihn mit einem andern, der schon lange vorher zugerichtet worden und nicht mehr fähig ist, nicht nur durch die Wirkung seines eigenen Stromes, sondern selbst durch viel energischere Ströme erschüttert zu werden. Man wird den frisch präparirten Frosch dann zucken sehen, wenn er in gleicher Richtung mit dem andern verbunden worden; dagegen wird er ruhig bleiben, wenn beide Frösche in entgegengesetzter Richtung sich berühren. Im ersten Falle gehen die Ströme in der nämlichen Richtung fort und unterstützen sich gegenseitig, und die Zuckung

wird in demjenigen der beiden Frösche wahrgenommen, welcher vermöge seiner Erregbarkeit zur Kundgebung derselben am meisten geeignet ist. Im zweiten Falle schreiten die Ströme in entgegengesetzter Richtung vorwärts, und der Strom des nicht mehr erregbaren Frosches ist immer noch stark genug den andern zu neutralisiren, welcher von dem lebenskräftigen Thiere ausgeht.

Dieses Resultat ist, was ich schon in einer andern Arbeit hervorgehoben habe, vielleicht der beste Beweis, daß der Strom des Frosches keinesweges abhänge von der Erregbarkeit oder von den vitalen Kräften des Thieres*). Es ist ein zufälliger Strom, kann ich hier hinzusetzen, welcher von den physischen Bedingungen bestimmt wird, in die wir selbst den Frosch erst versetzen, indem wir ihn in dieser Weise zurichten. Der berühmte *Volta* behauptete, es sey ein Strom, welcher durch den Contact zweier heterogener feuchter Leiter, den Nerv und den Muskel, entwickelt werde. Ich würde ihn viel eher unter die thermo-elektrischen Ströme zählen.

Der Muskel und der Nerv besitzen, einer wie der andere, von Natur die Neigung nach und nach auszutrocknen. Dieser Verlust an Feuchtigkeit genügt, einen Temperatur-Unterschied zwischen beiden Substanzen (Nerv und Muskel) zu unterhalten, und außerdem findet hier keine andere Zustandsverschiedenheit Statt, die einen elektrischen Strom erzeugen könnte. Meine Versuche beweisen überdiß, daß der thermo-elektrische Strom in feuchten Leitern von dem warmen

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXXVIII. S. 238. — *Poggendorff's Ann.* Bd. XIV. S. 168.

zum kalten übergehe*). In diesem besonderen Falle mit dem Frosche würde der Muskel die Function des warmen, der Nerv aber die des kalten Körpers verrichten. Es scheint wirklich, als könne es auch gar nicht anders seyn, da die kleine Masse des Schenkelnerven viel eher trocken wird, als die unendlich grössere Muskelmasse der Beine und Schenkel.

Uebrigens rechtfertigen diese Zuckungen, in welche der Frosch unter Einwirkung seines eigenen Stromes versetzt wird, nur mehr und mehr den Gang, welchen wir bis jetzt verfolgt haben. Der Strom des Frosches ist umgekehrt; die umgekehrten Ströme erzeugen eine starke Zuckung bei Oeffnung des Kreises (3te Periode). Indefs findet hier gerade das Gegentheil Statt. Fast jederzeit zuckt das Thier beim Schliessen des Kreises, und sehr selten geschieht dies beim Oeffnen desselben. Das ist also eine neue Ausnahme vom Gesetze der Contractionen. Jeden Falls darf sie uns aber nicht in Erstaunen setzen nach dem, worauf wir im Laufe dieser Untersuchungen bereits gestossen sind, als wir von den Wirkungen eines schwachen Elementes zu dem eines stärker wirkenden übergingen. Der Strom des Frosches ist ganz ungemein schwach in Vergleichung mit dem, welchen das zuerst von uns angewandte Element, der Kupfer-Platinbogen, lieferte; nun aber ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein so schwacher Strom nicht im Stande, die Structur eines Nerven bei seinem Durchgange zu verändern. Wir dürfen sagen, daß er denselben in seinem natürlichen Zustande lasse, und also fehlt die Ursache zu der Zu-

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXXVIII. S. 245. — Dieses Jahrbuch 1828. II. 273.

ckung beim Oeffnen des Kreises, was ganz dem Sinne des dritten Gesetzes entspricht.

Die Resultate, welche der Strom des Frosches liefert, werden der Wissenschaft auch noch einen anderen Dienst leisten; sie werden dazu dienen, die Ansichten über die Meinung einiger Physiker entscheidend festzustellen, welche die Zuckungen nach Oeffnung der Kette durch ein Rückströmen der Elektricität im Momente, wo man plötzlich die Circulation des Stromes unterbricht, erklären. Herr *Marianini* hat bereits schon vollkommen bewiesen, daß sich die Annahme eines solchen Rückflusses in keiner Weise rechtfertigen lasse; jedoch freue ich mich hier einen thatsächlichen Beweis beifügen zu können, der allein schon hinreichen dürfte, unabhängig von jeder Art von Raisonement, diese Hypothese umzustürzen.

Der Strom des Frosches ist ein umgekehrter; der Rückfluß, welcher bei der Unterbrechung des Kreises Statt findet, müßte also in der Richtung des directen Stromes erfolgen. Man müßte daher in diesem Momente die Erschütterung wahrnehmen, und nicht beim Schließen des Kreises. Aber gerade das Gegentheil findet Statt.

Könnte überdies die Wirkung des Rückstromes wohl jemals die Wirkung des ersten Angriffes, welchen der Strom selbst ausübt, übertreffen? Indefs zeigt uns die Erfahrung, daß diese letztere Wirkung in der That schwächer ist als die andere, sobald der Strom eine gewisse Stärke besitzt. Je tiefer man in diesen Gegenstand eindringt, desto mehr fühlt man die Nothwendigkeit, die Erklärung dieser Klasse von Erscheinungen, welche so verwickelt und ihrer Natur

nach so außerordentlich sind, nur theilweise auf die physischen Agentien zu begründen. Der andere Theil, und zwar der hauptsächlichste, muß der organischen Disposition des Thieres beigemessen werden.

A n h a n g.

Starrkrampfartige Contractionen.

Unter den nach *Galvani's* Manier präparirten Fröschen stößt man bisweilen auf einige, deren Glieder dermaßen steif werden, daß sie sich nur mit Mühe biegen lassen, und wenn man sie mit Gewalt gebogen hält, so nehmen sie nachher schnell ihre ursprüngliche Steifigkeit wieder an. Dieses ist eine Art *Tetanus* oder *starrkrampfartiger Convulsionen**). Andere Individuen lassen hingegen alle Glieder wieder in einen Zustand von Erschlaffung und völliger Biegsamkeit zurücksinken. In dem einen wie im anderen Falle zucken die Frösche unter dem Einflusse der Elektromotoren; im ersteren Falle aber, wo die Glieder bereits contrahirt und gespannt sind, erscheinen die Bewegungen mehr als *Verdrehungen*, denn als *Zusammenziehungen*; im anderen Falle dagegen, wo ein Zustand allgemeiner Erschlaffung eintritt, nimmt man Contractionen in eigentlichsten Sinne des Wortes wahr. Bisweilen streckt der Frosch seine Glieder aus und macht sie steif, als ob er im Begriffe sey von Starrkrämpfen befallen zu werden. Diese Convulsionen dauern immer lange; die Zuckungen lassen dagegen gewöhnlich nach

*) Je lebenskräftiger die Individuen sind, desto mehr sind sie dem Starrkrampf unterworfen. Sehr selten werden die Glieder eines bereits geschwächten oder leidenden Frosches nach dem gewöhnlichen Präpariren steif. Dieses darf man bei dem Nachfolgenden nicht aus dem Auge verlieren.

einem Augenblicke wieder nach. Ich sage gewöhnlich, denn es giebt Mittel dieselben in dem Grade permanent zu machen, daß sie die Wirkungen eines natürlichen Tetanus vor Augen führen. Man braucht zu diesem Ende den Kreis nur schnell genug zu öffnen und wieder zu schließen, daß die durch eine bestimmte Berührung erzeugten Contractionen nicht verschwinden können vor Entstehung der von der folgenden Berührung abhängigen Zusammenziehung. Dann hat der Frosch von der einen Contraction bis zur andern keine Zeit zur Abspannung und seine Glieder bleiben ausgestreckt und steif, wie beim natürlichen Tetanus. Diese Analogie drängt verschiedene Gedanken über die Natur des Tetanus und der Paralyse auf, so wie über die Mittel, diese beiden fürchterlichen Krankheiten durch Elektrizität zu behandeln.

Pathologische Blicke auf die Natur des Tetanus und der Paralyse und auf die Mittel ihrer Heilung.

Die bis zu dem Grade vervielfältigten Contractionen des Frosches, daß ein künstlicher Tetanus dadurch erzeugt wird, werden durch Schlag auf Schlag einander folgendes Öffnen und Wiederschließen des Kreises erhalten. Bei diesem schnellen Wechsel verändert der Nerv unaufhörlich seinen Zustand; rasch geht er aus seinem natürlichen Zustand in einen veränderten über und umgekehrt. Es ist daher wahrscheinlich, daß der natürliche Tetanus ebenfalls von einem Wechsel dieser Art herrühre, welcher unabhängig ist von jedem Desorganisationsprincipe. Während dieser raschen Uebergänge aus einem Zustand in den andern, befinden sich die Fasern des Nerven muthmaßlich in beständiger Bewegung, und dieses muß die

Ursache seyn, welche, durch die unablässige Aufregung des Nervensystems endlich den Tod herbeiführt; denn dieses System ist von der Natur bestimmt, daß ihm Momente der Ruhe vergönnt werden.

Bei Untersuchung eines von dem deutlichsten Tetanus ergriffenen Frosches, beobachtete ich vor etwa zwei Jahren, daß er unter dem Einfluß eines gewissen Stromes in diesem Zustande verharrte, unter dem Einfluß eines entgegengesetzten Stromes aber alle Glieder vollständig abgespannt wurden. Zu jener Zeit wiederholte ich diesen Versuch mehrmals mit anderen Fröschen, welche vom Tetanus ergriffen waren, ohne indeß jemals die Wiederkehr dieses Phänomens zu sehen. Vielleicht hatte ich das erste Mal einen stärkeren Strom angewandt; vielleicht auch war der Tetanus des ersten Frosches seiner Natur oder seiner Stärke nach verschieden von den Starrkrämpfen der anderen Frösche; vielleicht müßte man andere Ursachen in Betracht ziehen, die jetzt noch nicht genau zergliedert worden. Wie dem auch seyn möge, genug, ich habe neuerdings dieselbe Thatsache wiederum beobachtet an zwei Individuen; sie verdiente wohl von Neuem mit allen Nebenumständen studirt zu werden. Für jetzt führe ich dieses Resultat nicht an, um etwa ein Gesetz daraus herzuleiten, sondern blos um darauf aufmerksam zu machen, daß die ununterbrochene Einwirkung elektrischer Ströme in einer bestimmten Richtung, vielleicht selbst in allen beiden, wohl ein Gegenmittel zur Beschwichtigung des Starrkrampfes abgeben könnte; und in der That, wenn der Tetanus, wie ich muthmase, von einer ununterbrochenen Erschütterung der Nervenfasern herrührt, wie könnte man diese Bewe-

gung besser vernichten, als mittelst eines entgegengesetzten Stromes, welcher fähig ist die Structur des Nerven zu verändern, ohne sie zu desorganisiren. Vielleicht dürfte auch ein stetiger Strom zwar nicht im Stande seyn, die einmal bestehende Starrkrampf-Bewegung zu hemmen, aber doch wenigstens hinreichen zur Verhinderung, daß sie sich entwickle, wenn man ihn in Anwendung setzt, ehe diese Exaltation sich ausbildet. Ein continuirlicher elektrischer Strom würde sonach, wenn nicht als Heilmittel, doch als Vorbaumittel in allen Fällen anzuwenden seyn, wo diese schreckliche Krankheit zu befürchten stände. Diese Hoffnung, welche ich hier ausspreche, steht keinesweges so ohne alle Begründung da, daß man es für überflüssig erachten könnte, ihr seine Aufmerksamkeit zu schenken. Eine bewährte Thatsache dient ihr zur Grundlage. Gewiß ist es, daß ein continuirlicher Strom eine gewisse Veränderung in dem Nerven hervorbringt, und daß diese Veränderung, wenn sie einen hinreichenden Grad erreicht hat, der Ursache widersteht, welche die Contractionen hervorzubringen strebt, und gewissermaßen den Sieg über dieselbe davon trägt. Denn wenn ein Frosch ungefähr eine halbe Stunde im Kreis einer Säule verharrte, so zieht er sich nicht mehr zusammen unter dem Einflusse der nämlichen excitirenden Ursache, welche vorher die Contractionen bewirkte. Kurz, es ist eine außer allen Zweifel gesetzte Thatsache, daß der Nerv seine Erregbarkeit und die Fähigkeit in Zuckungen versetzt zu werden theilweise verliert, wenn man ihn lange im Kreis eines elektrischen Stromes erhält. Die Zuckungen scheinen im Allgemeinen selbst nichts anderes

zu seyn als ein vorübergehender Tetanus. Wenn der Strom nun im Stande ist den Nerven vor dieser Art von Tetanus zu schützen, aus welchem Grunde sollte er wohl nicht denselben Einfluß auf den gewöhnlichen Tetanus ausüben? Es ist wohl zu bemerken, daß das Nervensystem des Frosches in dem Momente, wo er eine starrkrampfartige Convulsion kund giebt, gerade eine erhöhte Empfindlichkeit besitzt, eine Thatsache, welche durch die viel lebhafteren Erschütterungen zu dieser Zeit als zu jeder andern bewiesen wird. Wenn die ersten Momente eines beginnenden Tetanus also Momente einer übermäßigen Exaltation des Nerven sind, giebt es wohl ein besseres Mittel den Folgen derselben zu begegnen, als die Erregbarkeit des Nerven dermaßen herabzustimmen, daß sie, unter Fortwirkung derselben Ursachen, nicht mehr im Stande ist, den zur Entstehung des Starrkrampfes erforderlichen Grad zu erreichen?

Vom Starrkrampfe wollen wir nun zur Lähmung übergehen und sehen, welchen Zweck man eigentlich bei Anwendung der Elektrizität auf ein paralytisches Glied beabsichtige. Man will das Nervensystem dieses Gliedes dermaßen aufregen, daß durch diese Aufregung Bewegung hervorgerufen werde. Die stetige Einwirkung eines Stromes auf einen Nerven strebt denselben einigermassen abzustumpfen und ihm einen Theil seiner Reizbarkeit zu rauben. Die Wirkung eines unterbrochenen Stromes, indem man den Kreis sehr schnell öffnet und eben so schnell immer wieder schließt, strebt dagegen die entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen, die Erregbarkeit des Nerven nämlich bis zu dem Grad in Thätigkeit zu setzen, daß ein

künstlicher Tetanus entsteht. Bei der Paralyse hat der Nerv seine Erregbarkeit verloren; im Tetanus hat er eine passive Erregbarkeit erlangt. Die Behandlung in beiden Fällen muß also entgegengesetzt seyn. Beim Tetanus ist die *Volta'sche* Elektricität in einem continuirlichen Strom angewandt worden, um den Nerven abzustumpfen; bei der Paralyse muß man die Elektricität in einem unterbrochenen Strom anwenden, um ihn in jedem Momente zu reitzen*).

Diese Ideen scheinen mir verführerisch zu seyn; man darf sich zwar nicht davon täuschen lassen, noch weniger aber darf man diese, wie ich glaube, von einer gesunden Philosophie dargebotenen Ansichten gering achten. Niemand darf sich das Recht anmaßen in absoluter Weise abzuurtheilen; dieß ist ein Recht, welches lediglich der großen Lehrerin aller Dinge, der Erfahrung, zusteht; sie allein kann die aus Thatsachen hergeleiteten Muthmaßungen bestätigen oder abweisen. Ich habe die meinigen offen dargelegt, und ich wünsche, daß sie von praktischen Männern entscheidenden Versuchen mögen unterworfen werden, damit sie, wenn einiger Erfolg sie krönt, zum Heile der Menschheit angewandt werden. Das ist es, was viel mehr am Herzen liegen muß, als die eitele Befriedigung, der Wissenschaft irgend ein unfruchtbares Resultat hinzugefügt zu haben.

Reggio, am 1. November 1829.

- *) Die Elektricität ist bei der Behandlung mehrerer Krankheiten dermaßen im Schwunge gewesen, daß sie vielleicht in allen denkbaren Weisen angewandt worden ist. Es ist daher auch nicht die Rede davon, hier neue Methoden zu ihrer Anwendung vorzulegen, sondern es handelt sich bloß darum, der medicinischen Praxis gewisse Principe als Leitpuncte darzubieten, anstatt fortzufahren, wie bisher, die Elektricität in gänzlich empirischer Weise anzuwenden.

2. *Wirkung der Säule auf lebende thierische Körper,*

beobachtet von

*Karl Matteucci**).

Die Zersetzung der Salze durch die Säule und die constant, bald saure, bald alkalische Beschaffenheit der secernirten Flüssigkeiten haben die erste Veranlassung gegeben, daß man auf den Gedanken gekommen ist, diesen Functionen liege eine ähnliche elektrische Thätigkeit im lebenden Körper zum Grunde. Die einzige Thatsache jedoch, auf welche man sich zur Unterstützung dieser Meinung beruft, ist die von *Wollaston* beobachtete Erscheinung, daß ein in einer Membran eingeschlossenes Salz sich zerlegen lasse durch ein einfaches *Volta'sches* Paar, dessen einer Pol mit der äußern Seite der Membran in Verbindung steht, während der andere Pol mit der inneren Seite verbunden wird. Da diese Thatsache aber, meiner Ansicht nach, die Analogie der Secretionen mit der elektrochemischen Zerlegung nicht hinlänglich beweist, so habe ich es unternommen, diesen Punct durch neue Versuche aufzuklären, welche ich hier auseinander zu setzen im Begriffe bin.

Zuerst entblöste ich das Bauchfell eines Kaninchens durch zwei seitliche Schnittwunden in den Unterleib desselben; mit diesen beiden Wunden brachte ich sodann die beiden Polardrähte einer Säule von 15 Paaren in Verbindung. Als bald nahm ich in der Umgebung des Drahtes, welcher mit dem negativen Pole verbunden war, eine gelbliche Flüssigkeit wahr, in welcher man eine beträchtliche Menge von Luftbläschen bemerkte. Diese Flüssigkeit wurde mit Curcuma-

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* März 1830. S. 256—258.

und schwach geröthetem Lackmuspapier geprüft; ersteres wurde geröthet und das andere erhielt seine blaue Farbe wieder, weshalb mir kein Zweifel übrig blieb an der alkalischen Natur der Flüssigkeit. Zu gleicher Zeit entwickelte der andere Draht, welcher mit dem positiven Pole der Säure in Verbindung stand, blos eine kleine Menge Gasblasen und überzog sich mit einer gelblichen Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthete. War der Leitungsdraht von Kupfer, so überzog er sich mit einer grünlichen Schicht, welche schwach sauer reagirte. Um die Natur dieser Substanz besser kennen zu lernen, habe ich denselben Versuch mit anderen Theilen des Körpers wiederholt, z. B. mit der Leber, mit den blosgelegten Eingeweiden lebender Thiere, und jederzeit habe ich dieselben Resultate erhalten.

Ich habe selbst Mittel gefunden, eine größere Menge der gelben alkalischen, durch den negativen Pol ausgeschiedenen Flüssigkeit zu sammeln, und habe beobachtet, daß sie nach und nach Gasblasen entweichen ließ, (wahrscheinlich Wasserstoffgas) wovon schon oben die Rede war. Die Substanz blieb aber auch nachher noch immer alkalisch, im Wasser löslich und beim Aufkochen gerinnbar. Es ist leicht einzusehen, daß der Erweissstoff vielleicht in die Secretion des Alkali's, in welchem es löslich ist, mit übergegangen seyn wird.

Die grünliche Schicht, welche den positiven Polardraht überzog, löste sich in heißem Wasser und lieferte damit eine Flüssigkeit von grünlich-gelber Farbe, indem sie thierische Substanz fallen ließ, die allem Anschein nach, bei Behandlung in höherer Temperatur, einen ungemein großen Stickstoffgehalt zu erken-

nen gab. Wenn man diese Lösung lange kochen liefs, so lieferte sie einen Niederschlag von Kupferoxyd, welches ein Kennzeichen des essigsauen Kupfers ist.

Diese Versuche beweisen, meiner Meinung nach, die Analogie der Secretionen mit den chemischen Zerlegungen durch die Säule. In der That, wenn man annimmt, dafs die verschiedenen secernirenden Eingeweide sich in ungemein schwachen elektrischen Zuständen befinden, so ist die Entstehung der sauren und alkalischen Substanzen, welche den Charakter der Secretionen bestimmen, und überdiess die Bildung neuer thierischer Substanzen leicht zu begreifen, weil die elementaren Molecule sich im Zustande der Entwicklung, und so zu sagen, wechselseitiger Berührung befinden (*à des contacts réciproques*). Dieses sind die Bedingungen, unter welchen die Verbindungen des unorganischen Reiches zu Stande kommen, was durch die schönen Versuche des Hrn. *Becquerel* bewiesen worden; und fast unter denselben Bedingungen müssen ohne Zweifel auch die organischen Producte entstehen.

Kommen sie wirklich in dieser Weise zu Stande, so wird sich aus ihrer Zusammensetzung der elektrische Zustand des Organes herleiten lassen, von welchem sie secernirt worden. Sind sie mit den Alkalien zugleich entstanden, so müssen sie größtentheils aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen, während die mit den Säuren zugleich erzeugten aus Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt seyn müssen. Man braucht nur die Analysen der thierischen Substanzen, welche im Harn, in der Milch, in der Galle, im Speichel u. s. w. vorhanden sind, genauer zu prüfen, um sich im Allgemeinen von der Richtigkeit dieser Behauptung zu überzeugen.

Paris am 1. April 1830.

Zur Mineralogie.

1. Bestimmung neuer Mineral-Specien, von August Breithaupt.

I.

Dystomer Peganit-Spath oder kürzer *Peganit*.

Der Name, von *πηραον*, die Raute, abgeleitet, mag seine Beziehung auf die rautenförmige Krystallisation haben; könnte aber auch darauf bezogen werden, daß das Mineral die grünen Farben der Raute trägt, und in dem Lande der Raute gefunden wird. Der Zusatz „dystom“ d. i. schwierig spaltbar ist der Natur des Dinges angemessen, welches übrigens, den äußeren Kennzeichen zufolge, in die Ordnung der Spathe meines Systems gehört, darin aber ein besonderes Geschlecht bildet.

Der *dystome Peganit-Spath* hat äußerlich gewöhnlich Glasglanz, im Innern aber Fettglanz.

Von Farbe ist er fast immer schön grün: smaragd-pistazien-laub-apfel-gras-grün; doch findet sich auch ein blasses Berggrün ins Grünlichgraue und Grünlichweiße übergehend.

Das Strichpulver weiß.

Durchscheinend bis halbdurchsichtig.

Meist als Ausfüllung von zarten Gangtrümmern, welche sich zuweilen in kleinen Drusen öffnet, in denen dann holoëdrisch-rhombische Combinationen zum Vorschein kommen, wie sie beigezeichnet (Taf. III. Fig. 1 u. 2) entworfen sind.

Die Fläche *A* ist die Basis, in der Richtung der Brachydiagonale gestreift, auch wohl in derselben zu einem sehr flachen

Doma gebrochen; sie gewinnt bei Taf. III. Fig. 2 ein quadratisches Ansehen. Die Flächen M bilden ein stark geschobenes Prisma, vielleicht von 127° bis 128° . b ist die Brachydiagonale. Die Flächen r gehören einer rhombischen Pyramide an, die um so deutlicher hervortreten, je kürzer das Prisma ist, und deren Basis die halbe lange Diagonale von M haben dürfte, ein $P \frac{1}{2}$. Diese Flächen r bilden mit M und mit b Combinationskanten, welche ebenfalls unter einem Winkel, der dem rechten nahe ist, zusammenstoßen. A und b glänzen lebhaft. Eine nähere Bestimmung ist zur Zeit wegen Kleinheit und Undeutlichkeit der Krystalle nicht möglich gewesen.

Spaltbarkeit ist schwer zu erhalten und undeutlich, scheint aber basisch (A) oder brachydiagonal (b) oder beides zugleich zu seyn. Der Bruch erscheint fast immer muschelig.

Körnige Zusammensetzung ist oft zu bemerken.

Die Härte ist = $5\frac{1}{4}$ bis $5\frac{1}{2}$ (also über jener des Fluß-Spath's). Spröde.

Specifisches Gewicht = 2,492 bis 2,496.

Vor dem Löthrohr entfärbt sich der Peganit gleich, und färbt die Flamme schön blaulichgrün, ist unschmelzbar. Das geglühete weiß und unklar gewordene Mineral hat eine mürbe Beschaffenheit erlangt. Im Glaskolben giebt es viel Wasser aus. Zwei sehr genaue Versuche stimmen insofern überein, als der eine $23\frac{1}{2}$ der andere 24 Procent Wasserverlust ergab (Lasionit 28 bis 29 Procent). Die festen Bestandtheile sind Phosphorsäure und Thonerde, aber jeden Falls in einem anderen Verhältnisse als im Lasionit. Doch möchte neben der Thonerde noch ein kleiner Antheil einer andern Basis, und wäre diese nur das Pigment, existiren.

Bei mehrfacher Aehnlichkeit des Peganit's mit dem Lasionit (oder Wavellit) in chemischer Hinsicht, wird man sich doch nie in Verlegenheit mit dem mineralogischen Unterschied befinden, der sehr sprechend

und besonders dann dieses ist, wenn beide Mineralien, wie gewöhnlich, zusammen vorkommen.

Der einzige Fundort ist die Anhöhe zwischen Langen-Striegis und Frankenberg, wo er in Trümmern des Uebergangs-Kieselschiefers ein seltener Begleiter des dasigen, in den schönsten Farben vorkommenden, Lasionits ist.

Zuerst machte mich Hr. Secretair *Gessel* zu Dresden auf das Mineral aufmerksam, und überliefs mir Probchen zur gefälligen Untersuchung, wobei mich meine hiesigen Freunde Hr. Bergmeister v. *Weissenbach* und Hr. Professor *Reich* ferner unterstützten.

II.

Hedyphan.

Da das Mineral Demantglanz besitzt, so erhielt es diesen Namen, von *ἡδύφανος*, lieblich glänzend, angenehm scheinend. Seine äusseren Kennzeichen verweisen es gleichfalls in die Spath-Ordnung.

Der Glanz ist demantartig, selten dem fettigen genähert.

Von Farbe graulichweiss.

Durchscheinend.

Die Gestalt ist zur Zeit die derbe und trümmerartige. Die derben Stücke verrathen viele Spaltungsrichtungen, jedoch wenig deutlich und durch klein und unvollkommen muscheliges Bruch mehrfach unterbrochen.

Die Härte ist = $4\frac{1}{2}$.

Das specifische Gewicht = 5,404 nach wiederholter Wägung.

Vor dem Löthrohre schmilzt der Hedyphan zu einer weissen Fritte, jedoch nicht ganz leicht und bedeutend schwieriger als andere arsensaure Bleioxyde. Auch läfst sich das Blei nicht daraus reduciren, selbst nicht im besten Reductionsfeuer. Der Schmelz ist nie

polyëdrisch. Von arsenischem Geruch ist dabei nur selten und undeutlich etwas wahrzunehmen. Dessenungeachtet erwies sich das Mineral, nachdem es durch Salzsäure aufgeschlossen war, als aus arsensaurem Bleioxyd zusammengesetzt, wahrscheinlich mit einigem Erdengehalt. Doch erleidet es keinen Zweifel, daß jene Mischung in einem ganz andern Verhältnisse Statt finden müsse, als in den gewöhnlichen Blei-Späthen, worauf schon das auffallend niedrige Gewicht hindeutet.

Ich fand den Hedyphan unter Mineralien von Longbarshytta in Schweden vor, und es bildet bis Finger-breite gangartige Ausfüllung in dem schönen rothen manganischen Pyroxen (Kieselmangan) und körnigen braunen Granat. Es dürfte also ein schwedischer Chemiker um so leichter in den Stand gesetzt seyn, eine ausführliche chemische Untersuchung damit anzustellen.

III.

P o l y s p h ä r i t .

Bis jetzt hat sich dieses Mineral nicht anders gefunden, als in einzeln aufgewachsenen Kugeln und Tropfen, deren Inneres eine vielfache concentrische Streifung erkennen läßt. Auf diese sowohl äußere als innere Kugelbildung hat der Name Bezug von *πολύς*, viel, und *σφαῖρα*, die Kugel. Das Mineral ist in die Spath-Ordnung zu rechnen.

Der *Polysphärit* hat Fettglanz.

Seine Farben sind: die leberbraune, nelkenbraune, gelblichbraune, gelblichgraue und fast isabellgelbe. Diese Farben, an sich noch mehr nüancirt, bilden im Innern viele zarte concentrische Streifungen.

Von Gestalten sind nur die kugelige und getropfte anzumerken, stets aufsitzend; letztere häuft sich selten zu einer nierförmigen Partie zusammen.

Innen zeigt das Mineral einen mittleren Grad des Glanzes und das von *Werner* als Glaskopf-Struktur bezeichnete Ansehen, nämlich sternförmig aneinander laufend faserigen Bruch, der, zarter werdend, ins dichte, muschelige, übergeht.

Die Härte ist = 4 und

Das specifische Gewicht = 5,836 Abänderung von der Grube
Sonnenwirbel, in der tiefsten
Stollnsohle des Erwünschte
Hoffnung stehendes Ganges.

5,844 eine andere.

5,892 schon im Jahr 1816 auf Ver-
anlassung des Herrn Bergrath
Freiesleben gewogene Abän-
derung.

Es soll der Polysphärit aus Bleioxyd, wahrscheinlich mit etwas phosphorsaurer Thonerde, bestehen, worüber ein hiesiger Chemiker das Nähere noch angegeben wird. Allerdings hat auch das Mineral Aehnlichkeit mit dem Bleigummi, doch findet ganz gewiss keine Identität damit Statt. Herr Gewerken-Probirer *Plattner*, ein wahrer Meister im Löthrohrblasen, fand im Polysphärit 66,2 Procent metallisches Blei und im Centner 3,1 Loth Silber = 0,088 Procent. Das Bleigummi enthält aber nach Herrn *Berzelius* nur 40,14 Procent Bleioxyd. — Zum Vergleiche setze ich noch die Gewichte der Thonerde haltigen, so wie phosphor- und arsensauren Bleioxyde her:

5,404 Hedyphan,

5,836 bis 5,892 Polysphärit,

6,425 Bleigummi,

6,8 bis 7,2 (phosphor- und arsensaure) hexagonale Blei-Späthe.

Auf den Polysphärit hat Herr Bergrath, Ritter *Freiesleben* zuerst aufmerksam gemacht, (m. s. dessen

Geognost. Arbeiten Bd. VI. S. 148 — 150), wenn er auch denselben nur anhangsweise bei dem Braunbleierz erwähnt. Es ist bemerkenswerth, daß das Mineral auf Gängen und Gang-Formationen vorkommt, welchen gesäuerte Bleioxyde eigentlich ganz fremd sind. Gewöhnliche Begleiter sind: silberhaltiger gemeiner Blei-Glanz, oft geflossen, gemeiner Schwefel-Kies, schwarze Zink-Blende, Quarz u. s. w.

In dem Freiburger Revier ist es von Zeit zu Zeit, doch immer als Seltenheit, getroffen worden auf den Gruben: Gelobt Land sammt Niclas, auf Sonnenwirbel u. s. w. Auch im Johann Georgenstädter Revier auf Gottes Seegen war es vorgekommen. Ich zweifle nicht, daß es selbst aus böhmischen Bergwerken bekannt sey.

IV.

Diatomer Antimon - Phyllit oder kürzer *Antimon - Phyllit*.

Dieses Mineral gehört ausgezeichnet in die Ordnung der Phyllite. Sein antimonischer Gehalt und die Art seiner Spaltbarkeit sind außer Zweifel und so ist der Name gerechtfertigt.

Der Glanz ist der perlmutterartige mit geringer Neigung zum demantartigen.

Farbe, graulichweiß.

Halbdurchsichtig.

Nur krystallisirt in ganz dünnen ungleichwinkelig sechsseitigen Prismen, einer Combination aus einem Rhomben-Prisma mit den Flächen der Brachydiagonale. Die erstern Flächen sind so schmal und glänzen so wenig, daß weder mit dem Hand-, noch mit dem Reflexions-Goniometer Abmessungen genommen werden können. Da die Krystalle an den Enden schief ablaufen, so sind sie hemiëdrisch terminirt, doch tritt keine terminale Fläche deutlich hervor; denn an den Enden sind die Individuen besonders dünn.

(Aehnlichkeit mit Kobaltblüte.) Die Krystalle erreichen übrigens die Höhe von einem Zoll.

Die Spaltbarkeit ist höchst ausgezeichnet lateral, brachydiagonal. Es ist nur diese eine Richtung zu bemerken gewesen. Man kann leicht die dünnsten Blättchen erhalten.

Die Härte ist = 1 bis $1\frac{1}{2}$.

In Blättchen gerade so gemein biegsam wie Talk.

Das specifische Gewicht ist = 4,025.

Es fühlt sich fettig an.

Vor dem Löthrohr ist das Verhalten dem des Antimon-Spath's oder Weifsspiesglanzerzes sehr ähnlich. Aus einer Auflösung in Salzsäure fällt sich durch Wasser das Antimonoxyd reichlich aus. Ob es übrigens bloß aus diesem Oxyde bestehe, das ist noch sehr die Frage.

Der Antimon-Spath ist von prismatischer Spaltbarkeit um fast zwei Grade härter und wiegt 5,5 bis 5,6; Identität mit demselben ist daher nicht möglich. Leichter könnte man sich eine Verwechselung mit Talk zu Schulden kommen lassen, wäre hier nicht die Gewichts-differenz noch größer.

Ich kenne zwei Drusen dieser Substanz. Die eine besitzt Herr *M. Kaden* zu Dresden, eine andere die Frau Professor *Naumann* hier. Der Fundort ist unbekannt und die Substanz gewiß eine sehr seltene.

V.

D e r m a t i n.

Die ersten Abänderungen, welche ich davon zu Gesicht bekam, bildeten eine dicke Haut, welche über andere Mineralien weg lag; darum möge der obige Name von *δέρμα* die Haut, Entschuldigung finden.

Der Dermatin hat mittleren und geringen Fettglanz, der durch Befühlen und im Striche etwas zunimmt.

Die Farbe ist schwärzlich bis lauchgrün, dunkel olivengrün und dunkel leberbraun.

Das Strichpulver ist stroh- bis erbsengelb und gelblichgrau.

An den Kanten stark durchscheinend.

Von Gestalten sind zu bemerken: hautähnlicher Ueberzug über Serpentin, über polymorphen Karbon-Spath u. s. w., ins flach- und kleinnierenförmige selten ins tropfsteinartige übergehend.

Der Bruch ist muschelig.

Die Härte = 3.

Das Gewicht = 2,136.

Fühlt sich sehr fettig an.

Hängt nicht an der Zunge.

Und giebt nach dem Anhauchen einen bitterlichen Geruch.

Der Dermatin gehört zu weicheren opalähnlichen Gebilden, welche ich unter dem Namen der Porodine in eine Ordnung zusammengestellt habe. Wirklich enthält er des Wassers sehr viel, und ist unzweifelhaft ein Erdenhydrat. — Vor dem Löthrohre sich zerklüftend und etwas frittend, wobei sich die Farbe in schwarz umändert, und wodurch die Härte bedeutend zunimmt.

Schon vor mehreren Jahren fand Hr. Bergmeister von Weissenbach den Dermatin in den Serpentinbrüchen von Waldheim in Sachsen auf, übergab mir aber erst neuerlich Stücke zur Bestimmung. Ich weiß ihn mit keinem andern Minerale zu vereinigen und habe daher gewagt, ihn als ein besonderes anzuführen; denn allerdings ist eine solche Fixirung in Ermangelung von Krystallformen und von Krystallisations-Zustand in gewisser Art ein Wagniß.

Mit dem Dermatin kommt zugleich ein anderes Mineral vor, in kleinen Platten, die wie Bruchstücke

von festem Tischlerleim aussehen, nur daß sie nicht so glänzend und durchsichtig sind. Es verdiente wohl auch besonders charakterisirt zu werden. Es hat das specifische Gewicht 2,4805.

2. Ueber die Felsite und einige neue Specien ihres Geschlechts,

von

August Breithaupt.

Es liefs sich voraussehen, daß, nachdem die Mineralien, welche man sonst unter dem Namen des Feldspaths begriffen hatte, in mehrere Specien zerfallen waren, der Name „Feldspath“ nicht ferner für eine einzige Specie, sondern nur noch für ein Geschlecht geeignet sey. Mehrfach machte ich darauf aufmerksam. Dessen ungeachtet haben einige Mineralogen noch eine Specie Feldspath aufgeführt. Genau genommen scheinen sie dasjenige von den sonstigen Feldspathen dahin zu rechnen, was sie nicht recht kennen. Und allerdings existiren hierbei Charakteristiken, für welche man die Dimensionen aus der Luft gegriffen hat — sogenannte Ausnahmen. Aus allen diesen Ursachen sah ich mich genöthigt, für das ganze so höchst wichtige Geschlecht einen anderen Namen zu gebrauchen, wählte den von *Klaproth* vorgeschlagenen „Felsit,“ und werde von diesem Gebrauche nie wieder abgehen. Gern überlasse ich denen den Sieg ihrer Logik, welchen sie sich versprechen, wenn sie unter Feldspath schlechthin eine Familie, und zugleich eben so schlechthin eine Specie verstehen.

Gegenwärtig, wo es einige Felsit - Specien giebt, bei denen *P* auf *M* genau rechtwinkelig steht, muß man

selbst das Wort *Orthoklas* für eine besondere fallen lassen, aber eine solche Abtheilung kann man als orthoklastisch bezeichnen, im Gegensatze von denen, welche als (links oder rechts) gedachte, oder was dasselbe ist, als (links oder rechts) geneigte, erscheinen.

1.

Orthoklastische Felsite.

1.

Adularer Felsit oder Adular).*

Ich habe deren seit zwei Jahren viel gemessen und folgende Winkel mit einer Genauigkeit bestimmen können, die wohl nicht mehr als 2 bis 3 Minuten von der Wirklichkeit entfernt seyn kann, wo sie es davon wäre; ich war auch so glücklich hierzu einige ganz vorzüglich geeignete Kryställchen — eine wahre Seltenheit — benutzen zu können.

$$P \text{ auf } T = 112^\circ 18\frac{1}{2}'$$

$$,, \text{ „ } l = 112 \quad 11\frac{1}{2}'$$

$$,, \text{ „ } M = 90 \quad 0$$

$$P \text{ „ } x = 129 \quad 51$$

$$M \text{ „ } T = 120 \quad 36$$

$$,, \text{ „ } l = 120 \quad 33\frac{1}{2}'$$

$$T \text{ „ „ } = 118 \quad 50\frac{1}{2}'$$

Die Winkel, welche hier entscheiden, ob das Prisma symmetrisch sey oder nicht, wurden am meisten geprüft.

Die Spaltbarkeit nach *P* und *M* ist bekannt genug, aber sie ist nach *T* deutlicher als nach *l*, oder noch gewöhnlicher fehlt sie nach *l* ganz. Vier Winkel und die Art der Spaltbarkeit sprechen mithin dafür, daß

*) Da viele Mineralogen eine besondere Scheu vor doppelgliederigen systematischen Namen haben, so füge ich nun, wo es thunlich ist, dem systematischen noch einen triviellen bei, der mit jenem in möglichst naher Beziehung steht.

das Prisma kein rhombisches, sondern ein rhomboëdisches sey.

Die Härte ist bekanntlich = 8.

Die zur Messung gedient habenden Abänderungen wogen:

2,5669 in etwas trüben)	zerkleinten Spaltungsgestalten aus der Schweiz.
2,5702 in ganz klaren		

2.

Pegmatischer Felsit oder Pegmatolith.

Die Benennung hat Bezug auf das öftere Verwachseneyn mit Quarz zu Schriftgranit, welcher von französischen Mineralogen *Pegmatit* getauft worden. Ich fand hier folgende Dimensionen:

P auf T	$= 112^{\circ} 22'$
„ „ l	$= 112 \quad 22$
„ „ M	$= 90 \quad 0$
„ „ y	$= 99 \quad 51$
M „ T	$= 120^{\circ} 83\frac{1}{2}$
„ „ l	$= 120^{\circ} 83\frac{1}{2}$
T „ „	$= 118 \quad 53$

Es ist folglich kein Unterschied zwischen T und l , nur des Vergleichs mit dem adularen Felsit wegen ist hier die Fläche l nicht auch T benannt worden. Sieht man y als von dreifacher Axenlänge aus x abgeleitet an, und berechnet man die Neigung von P gegen die Axe, so ergibt sich noch:

P auf x	$= 129^{\circ} 17'$
„ gegen die Axe	$= 64^{\circ} 15'$
x „ „ „	$= 65 \quad 2$

Die Dimensionen sind sich bei den zwei hier in Rede stehenden Specien größtentheils sehr nahe, nur die Flächen x und y sind auffälliger verschieden.

Die Spaltbarkeit nach P und M zeigt sich in den bekannten Verhältnissen; nach T und l ist sie gleich-

mässig sehr unvollkommen, allein nach der Makrodiagonale wieder etwas deutlicher.

Die Härte fand ich $7\frac{1}{2}$ bis $7\frac{3}{4}$.

Das Gewicht = 2,493 in trüben Krystall-Fragmenten von der Insel Elba. Der äußere Glanz derselben war sehr lebhaft, der innere nicht so bedeutend, es wäre deshalb möglich, daß diese Abänderung nicht mehr ganz den ersten Grad der Frischheit gehabt, was, wie ich früher schon gezeigt habe, von bedeutendem Einfluß auf das specifische Gewicht ist. Andere Abänderungen, die ich nicht genau messen konnte, welche aber, nach allen übrigen Umständen zu schliessen, dahin gerechnet werden können und unzweifelhaft durchaus frisch waren, fand ich im Gewichte höher, doch nie über 2,5646. Solche Abänderungen waren hauptsächlich sächsische, aus der Gegend von Penig und Freiberg, sodann von Bispberg und anderen Orten in Schweden.

3.

Regelmässige Verwachsungen.

Herr G. Rose hatte bereits bekannt gemacht, daß am glasigen Felsit das Prisma symmetrisch sey*). Es gibt also nun wenigstens drei orthoklastische Felsite, zwei mit rhombischem und einer mit rhomboëdischem Prisma.

Sind nun schon hierin Fortschritte zu verspüren, so bleibt es dessen ungeachtet merkwürdig, daß die wichtigsten Verwachsungen der Felsite unrichtige, ja sogar unmöglich wahre Erklärungen erfahren haben.

*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 1829. H. 2, S. 201 ff.

Noch neuerlich hat der Herr Prof. *Weiss* den to gemeinen Elbogner Zwilling nicht richtig dargestellt. Man vergleiche hierbei Taf. III. die Figuren 3, 4 u. 5. Er steht nämlich in der Meinung, daß das Prisma ein symmetrisches sey, (allerdings möglich, aber zur Zeit unerwiesen) und diess gehe daraus hervor, daß die Flächen, die in Fig. 4 mit 1 und 3 bezeichnet sind, und dann wieder die mit 2 und 4 bezeichneten, parallel lägen, und doch (nach *T* und *l* oder nach rechts und links) ungleichnamige seyen. Der Irrthum liegt hier darin, daß er, bei senkrechter Stellung der Krystall-Axen, die Axe der Drehung horizontal angenommen. Diese Art der Drehung giebt aber keinen Zwilling wie er existirt, ja sie läßt in dem vorliegenden Fall überhaupt keinen Zwilling möglich seyn. *Die Axe der Drehung ist vielmehr identisch mit der Hauptaxe der Individuen*, und denn kommen jene Flächen, welche parallel liegen, nothwendig als gleichnamige heraus, wenn die Drehung des einen Individuums 180° beträgt, wie es wirklich der Fall ist, und wie es die Zeichnungen klar darstellen. — Bei *Mohs* findet sich hingegen die wahre Erklärung.

Auch der sogenannte Pavenoër Zwilling (der sich am Adular so oft zeigt) mit geneigten Hauptaxen der Individuen, so, daß *M* und *M* an einer und *P* und *P* an der diametralen Kante zusammenstoßen, Figur 6, aus den Figuren 7 und 8 zusammengesetzt, ist bis jetzt durchaus unrichtig erklärt gewesen. Man hat die Abstumpfungen der Kanten zwischen *P* und *M*, oder die Flächen *nn* angesehen, als ob sie gerade angesetzte seyen, so, daß sie mit *P* und *M* Winkel von 135° , unter sich selbst mithin Winkel von 90° bildeten. Man

hat sich ferner einen mit einer solchen n -Fläche parallelen Schnitt, und senkrecht auf diesen die Drehungsaxe gedacht. Dann würden, bei einer Drehung von 180° an der Ecke i entweder zwei T - oder zwei l -Flächen zusammenstoßen. So ist es aber nicht. Sondern es findet, wenn man die *Zwillingsaxe parallel mit P und M* aufrecht stellt, eine Drehung des einen Individs vom andern um 90° Statt, ganz unabhängig davon, welche Neigung die n -Flächen gegen einander haben mögen. Die Neigung der letzteren hat auch noch niemand 90° gefunden, wohl aber hat Hr. G. Rose bei Gelegenheit seiner Beschreibung des Ryakolith's oder glasigen Felsit's, von dem Zwillingsgesetze ausgehend, wie es nicht ist, eine Correction von 6 Minuten für den Adular vorgenommen, als so groß Hr. Kupffer die Abweichung gefunden hatte. Ich erhielt vor vielen Jahren schon, wo ich noch keine sonderliche Fertigkeit im Krystallmessen besaß, gerade auch 6 Minuten Abweichung, aber der falschen Erklärung des Gesetzes der Verwachsung wegen war ich in einen andern Irrthum verfallen und folgerte P auf M zu $90^\circ 6'$ für Orthoklas. Eben so sonderbar ist es, daß Hr. G. Rose am glasigen Felsit die Neigung der n -Flächen $90^\circ 32'$ findet, und doch auch erwähnt, daß ihm der Pavenöer Zwilling zukomme. Aber nicht allein unmittelbare Messungen, sondern auch die Spaltungsverhältnisse des Adulars erweisen es, daß der Zwilling so sey, wie er durch die beigefügten Figuren erklärt wird. Es ist eine Nachahmung des Gesetzes tetragonaler Krystallisation. Diese kann selbst bei den nicht orthoklastischen Felsiten Statt finden, wo P und M sich gar nicht rechtwinkelig schneiden. Nun ist auch der größte Wider-

spruch, den man je noch zwischen äußerem Symmetrie-Gesetze und Spaltungsverhältnissen verlauten liefs, völlig beseitiget; denn n und n sollten eben so rechtwinkelig als P und M , ja sogar in den Diagonalen des Quadrats derselben liegen, und doch entsprach dieser *angenommenen* tetragonalen Symmetrie weder die Lage aller anderen Flächen, noch viel weniger eine Gleichförmigkeit in den Spaltungsverhältnissen!

II.

Gedrehte Felsite.

1.

Valencianer Felsit oder Valencianit.

Dieses Mineral findet sich zur Zeit einzig auf der mexikanischen grossen Silbergrube Valenciana, und davon ist der Name übergetragen.

Auf der Hauptspaltungsfläche nimmt man Perlmutterglanz, übrigens ausgezeichneten Glasglanz wahr.

Von Farbe graulichweiss bis fast farblos.

Durchscheinend bis halbdurchsichtig.

Primärform: links gedrehtes hemidomatisches Rhomboïden-Prisma, nach Dimensionen unvollständig erkannt.

$$P \text{ auf } T = 113^{\circ} 0'$$

$$,, \text{ „ } M = 93^{\circ} 0'$$

$$T \text{ „ „ } = 122^{\circ} 30'$$

Diese Abmessungen sind nur ungefähre.

Spaltbar, hemidomatisch (P) sehr deutlich, brachydiagonal (M) und hemiprismatisch (T) deutlich.

Härte $= 8\frac{1}{2}$ bis $8\frac{3}{4}$, mithin der härteste aller Felsite.

Specifisches Gewicht = 2,5251 } drei Bestimmungen
 2,5253 } von verschiedenen
 2,5257 } Spaltungsgestalten,
 um mich recht zu
 überzeugen, daß das
 Gewicht so niedrig
 sey.

Die Krystalle haben ein Ansehen, daß man sie auf den ersten Blick für Adular halten möchte. Das Auszeichnende der Specie ist:

1) die deutliche Spaltbarkeit nach *T*, und hierin kann man sie am ersten noch mit dem Tetartin z. B. von Borstendorf bei Zschopau vergleichen.

2) die Höhe des Härtegrades, welche auch schon Herrn *del Rio* auffällig gewesen. An den schärfsten Ecken ist kaum eine Verschiedenheit vom glasigen Quarz.

3) das geringe specifische Gewicht, in welchem nur mit orthoklastischen Felsiten eine Gleichheit herauskommt, hier aber die Neigungs-Verschiedenheit von *P* auf *n* sattsam zum Unterschiede dient.

Eine mit Borsäure von Herrn *del Rio* unternommene Analyse gab

52 Kieselerde

38 Thonerde

13 ein problematisches Hydrochlorat

103.

Von dem letzten Bestandtheile sagt Herr *del Rio*: „ich kenne kein Hydrochlorat, welches, wie das hier erhaltene in drei Linien langen nadelförmigen Prismen, die radial von einem Punkte auslaufen und eine Kugel von 6 Linien Durchmesser geben, krystallisirt. Die Krystalle haben sehr wenig Geschmack und decrepitiren im Feuer nicht.“ — Die genaueste Wiederholung jener Analyse dürfte einem Chemiker gute Früchte bringen.

Diese das Chemische des valencianen Felsits betreffende Nachricht kam mir von dem genannten achtbaren Mineralogen, durch die gütige Vermittelung des Herrn *F. de Mornay* in London, zu, dem ich auch Probchen des Minerals zu verdanken habe. Späterhin sahe ich bei dem Herrn geh. Kabinetsrath *Heyer* eine ganze Druse davon, von welcher ich auch einige Brocken untersuchen durfte, und sie in Uebereinstimmung mit jenen fand. Ich erinnere mich im Jahre 1818 solche Drusen im Berliner Museum gesehen zu haben, welche wahrscheinlich vom Herrn *von Humboldt* herühren, von dem auch in seinem Werke über Neuspanien dieses Felsits Erwähnung geschieht.

Herr *del Rio* wollte den alkalischen Bestandtheil näher untersuchen, — da traten politische Verhältnisse ein, die ihn, als gebornen Spanier, nöthigten Mexico zu verlassen. — Wahrscheinlich soll es oben heißen: eine Basis, welche mit Hydrochlorsäure die erwähnte Krystallisations-Erscheinung gab, so daß man das Chlor als im Mineral nicht mit enthalten zu nehmen hat. Dafür möchte auch die Gewichtszunahme sprechen.

2.

Mikroaktin Felsit oder *Mikroklin*.

Da bei demselben die Abweichung der Hauptflächen *P* und *M* vom rechten Winkel sehr gering ist, so ertheilte ich diesen Namen, nach *μικρός* und *κλίειν*, von geringer Abweichung, von geringer Neigung.

Die Hauptsplittingsfläche hat Perlmutterglanz, manchmal schon den Glasglanz genähert, alle übrigen Flächen zeigen nur den letztern.

Primärform: Hemidomatisches Rhomboïden-Prisma,

wahrscheinlich ist es links gedreht, nach Dimensionen unvollständig erkannt:

$$P \text{ auf } M = 112^{\circ} 15'$$

$$,, \quad T = 90^{\circ} 21'$$

$$M \quad ,, = 118^{\circ} 35'.$$

Spaltbar, hemidomatisch und brachydiagonal, hemiprismatisch, auch mitunter makrodiagonal, sehr unvollkommen.

Die Härte ist $7\frac{1}{2}$ bis 8.

Das spec. Gewicht = 2,562 röthlich-bis nel-	}	von Aren-
kenbrauner		
2,565 röthlichweisser	}	dal,
2,567 grauer mit blauer		
Farbenwand-		
lung		
2,568 desgleichen	}	von Fried-
	}	richs-
		wärn,
sämmtlich in zerkleinerten		
ganz reinen Spaltungs-		
gestalten.		

Ich bin in der Meinung zwei Abänderungen von den sonst für Orthoklas gehaltenen Felsiten hierher rechnen zu dürfen. Die eine ist der sehr bekannte braune, graue und weiße Felsit, welcher den Hauptbestandtheil des norwegischen Zirkon-Sienits von Friedrichswärn und anderen Orten ausmacht, und in der Richtung der Makrodiagonale gewöhnlich eine sehr schöne Farbenwandlung besitzt. Kürzlich sah ich bei Hrn. Dr. Bondi zu Dresden ein Stück davon, das die Art der regelmässigen Zusammensetzung zeigte, bei welcher die aneinander anschliessenden *P*-Flächen sehr stumpfe ein- und ausspringende Winkel bilden, und wobei die Individuen oft papierähnlich dünn sind. Bei der geringen Abweichung des Winkels *P* auf *M* vom

rechten Winkel fällt natürlich diese Erscheinung nicht so sehr auf, als bei Tetartin, Periklin u. s. w. Ich untersuchte nun eine Menge Stücke und fand sie in Uebereinstimmung. Findet eine Abweichung jenes Winkels von meiner Angabe Statt, so wird sie nicht über 3 Minuten betragen*).

Krystalle giebt es, meines Wissens, gar nicht von dem Felsit des Zirkon-Sienits, und so habe ich auch nur den angeführten Winkel an nadelförmigen Spaltungsgestalten untersuchen können.

Dieser mikrokline Felsit ist von *Klaproth* untersucht worden und besteht aus

65,00 Kieselerde
20,00 Thonerde
12,25 Kali
1,25 Eisenoxyd
Spur von Kalkerde
0,50 Wasser
<hr/> 99.

Eine zweiter Abänderung, ohne Farbenwandelung, ist aus der berühmten Lager-Formation von Arendal in Norwegen. Hier sitzt sie in ganz eigenen Krystall-Gruppen im eugnostischen Karbon-Spath. Jene schwimmen gleichsam in diesem. Die einzelnen Krystalle haben Nadelkopf- bis Faustgröße; aber sie sind stets ganz gerundet und gehen oft in wirkliche Körnerform über, wie es mit den beibrechenden Gra-

*) Ich fand ein Stück im *Werner'schen* Museum, wovon der Fundort nicht bekannt, das aber sehr wahrscheinlich nicht aus Norwegen ist, und an dem dieselbe Farbenwandelung, überhaupt ein ähnliches Ansehen, wahrzunehmen ist; allein dieses Stück ist wirklich orthoklastisch. Es hatte, im höchsten Grade der Reinheit und Frischeit das Gewicht = 2,53. Dieser Felsit gehört natürlich nicht der mikroklinen Specie an.

naten, Epidoten, Pyroxenen der gleiche Fall ist. Nur zwei Kryställchen dienten mir zur Bestimmung der Winkel P auf M , und M auf T , welche mit einer Genauigkeit von 5 bis 8 Minuten bestimmt seyn mögen. Den Hauptwinkel P auf M maß ich auch hier an Spaltungsgestalten. Von diesem Arendaler mikroklinen Felsit besitzt die hiesige Sammlung ein Stück, wo die eben beschriebene regelmäßige Verwachsung zugleich mit der auf Taf. III. Fig. 7 dargestellten vereinigt erscheint, und wo man recht deutlich sieht, daß am Zwillings P und M zweier Individuen nicht in eine Ebene fallen. — Ob der Amazonenstein mit hierher gehöre oder nicht, das mußte ich unerörtert lassen; ich vermute das nicht.

8.

Hypoklerischer Felsit oder Hypoklerit.

Bei dieser Specie sind selbst die frischesten und durchsichtigen Stücke von einem so geringen Härtegrad, als man ihn bis jetzt bei keinem andern Felsite gewußt. Es läßt sich das Mineral mit dem Messer schon etwas schaben und gränzt folglich an das Halbharte. Das besagt denn auch der obige Name, welcher aus ὑπό, unter, oder — in dieser Zusammensetzung — wenig, und σκληρός, hart, zusammengesetzt ist.

Der Glasglanz nähert sich zuweilen etwas dem Fettglanze, und auf der Hauptspaltungsfläche geht er in Perlmutterglanz über.

Die gewöhnliche Farbe ist eine Art olivengrün, doch kommt auch grünlichgrau und grünlichweiß vor.

Das Strichpulver ist weiß.

Schwachdurchscheinend bis halbdurchsichtig.

Primärform ein rechts gedrehtes hemidomatisches Rhomboëden-Prisma, nach Dimensionen unvollständig erkannt.

$$P \text{ auf } T = 111^\circ 20'$$

$$,, \text{ „ } M = 93 \text{ } 82$$

$$T \text{ „ } „ = 120 \text{ } 5.$$

Die Spaltbarkeit ist hemidomatisch (P) sehr deutlich, weniger brachydiagonal (M), und undeutlich hemiprismatisch (T).

Man sieht selten ausgebildete Krystalle, gewöhnlich derbe Massen von körniger und schaaliger Zusammensetzung, ähnlich demjenigen Pyroxen, den man sonst Malakolit nannte. Damit könnte man in der That auch den hypoklerischen Felsit, dem bloßen Anssehen nach, verwechseln.

Die Härte ist $= 6\frac{1}{4}$ bis $6\frac{3}{4}$, giebt mit dem Stahle wenig Funken.

Das spec. Gewicht $= 2,6099$ } Kleine Spaltungs-
 $2,6124$ } gestalten.

Fühlt sich etwas fettig an.

Es ist von dieser Specie bemerkenswerth, daß sie mit einer andern desselben Geschlechts, d. i. mit dem tetartinen Felsit (Tetartin), in dem einen Winkel P auf M und in dem Gewichte so gut wie ganz übereinkommt. Desto abweichender sind die übrigen wesentlichen Kennzeichen.

Auch dieser hypoklerische Felsit gehört der Lager-Formation von Arendal in Norwegen an, und wird von Quarz, eugnostischem Karbon-Spath, dodekaëdrischem Granat, Skapolith und magnetischem Eisenerz begleitet. Herr Dr. Bondi zu Dresden machte mich darauf aufmerksam. — Ich müßte mich sehr ir-

ren, wenn ich dasselbe Mineral nicht auch schon von einer der der Schwarzenberger Lager-Formationen in Sachsen gesehen und unter den Händen gehabt hätte, ohne es jedoch damals zu beachten.

III.

Beitrag zur Kenntniss der Schmelzgrade der Felsite.

Alle Felsite sind vor dem Löthrohre für sich schmelzbar, aber in sehr verschiedenem Grade. Von welcher Farbe sie auch im natürlichen Zustande seyn mögen, ihre Fritten sind stets weiß. Alle gaben auf den geschmolzenen Stellen eine Menge Bläschen zu erkennen, deren schnelles Größerwerden das Aufblähen oder Kochen veranlaßt, was einigen Felsiten zukommt. Jene Bläschen sind manchmal so klein, daß sie erst durch das Vergrößerungsglas gefunden werden; dann überzeugt man sich aber auch von ihrer großen Anzahl.

Am schwierigsten schmelzbar ist:

1. der polychromatische Felsit oder Labrador aus Grönland. Man bringt es bei ihm gewöhnlich nur zu einer Rundung der dünnsten Kanten.

2. Eben so verhält sich der adulare Felsit.

Nicht ganz so schmelzbar sind:

3. der mikrokline und petaline Felsit,

4. der tetartine,

5. der pegmatische und der valenciane.

Der petaline zeigt eine schwache, der valenciane eine sehr schwache Röthung der Flamme.

Etwas leichter schmelzen wieder:

6. der hypoklerische und

7. der Amazonenstein, dieser schon zuweilen mit einer kleinen Aufwallung.

Leicht zu schmelzen sind:

8. der oligoklastische Felsit, doch nicht in allen Abänderungen gleich, und die von Hohe Tanne bei Freiberg verlangt am wenigsten Hitze. Alle zeigen ein gelindes Aufwallen.

9. der porzellane Felsit oder Porzellanspath des Herrn Fuchs, welcher unter starkem Aufwallen und Phosphorescenz sehr leicht schmilzt.

Freiberg im September 1830.

Metalle und deren Verbindungen.

1. Ueber schwefelsaure Zinksalze,

vom

Dr. O. B. Kühn,

Professor der Chemie in Leipzig.

1. Einfach schwefelsaures Zinkoxyd.

In L. Gmelin's höchst schätzbarem Handbuche der theoret. Chemie (N. A. 1827) findet man S. 1025 folgende Angaben über die Zusammensetzung des kry- stallisirten einfach - schwefelsauren Zinkoxydes

	Zinkoxyd	Schwefelsäure	Wasser
Nach Bergmann	20	40	40
Kirwan	40,0	20,5	39,5
Berzelius	32,585	30,965	36,450
Trommsdorff	32,05	32,00	35,89
Mitscherlich		55,24	44,76

Diesen konnte nach Thomson's Angabe zugefügt werden:

28,95	27,58	43,57.
-------	-------	--------

Läfst man die beiden ersten Analysen von *Bergmann* und *Kirwan* unberücksichtigt, so verdient es gewifs Aufmerksamkeit, daß zwei verschiedene Angaben durch die Analysen je zwei verschiedener Chemiker eine gegenseitige Unterstützung erhalten, und beide noch außerdem mit den aus den Aequivalenten angestellten Berechnungen übereinstimmen. Nach *Mitscherlich* und *Thomson* enthält das krystallisirte Salz sieben Aequivalente Wasser, und die darnach berechneten Zahlen für Oxyd, Säure und Wasser sind 28,07; 27,93; 44,00. Nach den Zahlen von *Berzelius*, welche auf eine auffallende Weise von *Trommsdorff* bestätigt werden, ist das Salz fünffach gewässert, und die Verhältnisse der Bestandtheile = 32,11 : 31,95 : 35,94. Das Bestehen dieses Hydrates erhält noch einen Grad von Wahrscheinlichkeit durch eine Angabe von *Thomson*, nach welchem ein dreifachgewässertes Salz existirt. Wenn nämlich die Auflösung des neutralen Salzes concentrirt ist, soll aus ihr, noch heiße, eine ganz weiße, undurchsichtige, minder als die Krystalle des gewöhnlichen Salzes in Wasser auflösliche, und nicht den geringsten Anschein von Krystallisation darbietende Kruste sich absetzen; diese bestehe aus dem genannten Hydrate, welches übrigens den deutschen weißen Vitriol (?) ausmache. Da ich nun bei den Untersuchungen, die ich über diesen, wie mir schien, noch einer Bestätigung bedürftigen Gegenstand anstellte, gefunden habe, daß auch das Verhältniß von Salz zu Wasser = 1 : 1 leicht und bestimmt darstellbar sey, so hätten wir hier eine recht schöne Reihe von verschiedenen Hydraten Eines Salzes, welche nicht leicht ihres Gleichen finden dürfte; der Wasser-Ge-

halt würde sich in jenen verhalten wie 1 : 1; 1 : 3; 1 : 5; 1 : 7.

Allein leider hat *Berzelius* seiner früheren Angabe des Wassergehaltes im Zinkvitriol in der neuen Ausgabe seines Lehrbuches gar nicht wieder erwähnt, indem er Bd. II. S. 796 bloß sagt: „das Salz enthält 43,92 pC. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt sieben Mal so groß ist, als der der Base.“ Es wäre wohl zu wünschen, daß *Trommsdorff* nun auch seine Analyse wiederholen oder sein Journal revidiren könnte, um zu sehen, ob sich jetzt wieder dasselbe Resultat ergäbe, oder auf welche Weise das analysirte Salz dargestellt worden war. Mir ist es nicht geglückt, durch Krystallisation, oder eine besondere Art von Abkühlung*) der Salzauflösung, ein anderes Hydrat als das mit sieben Aequ. Wasser zu erhalten, wohl aber erhielt ich durch Behandlung mit Weingeist und mit Schwefelsäure andere Hydrate. Ich erlaube mir, kurz Rechenschaft über meine Versuche abzulegen.

I. *Gewöhnliches krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd* (2,570 Gramme) wurde nicht über 100° so lange erhitzt, als eine Gewichtsabnahme zu bemerken war; es blieb 0,611 und der Verlust betrug 0,959 = 37,315 pC. Der Rückstand, gelinde geglüht, verlor 0,179 = 6,965 pC., und bei heftigem Glühen blieben 0,720 = 28,016 pC. zurück; entwichen war also 0,712 = 27,704 pC. Der Glühungsrückstand zeigte keine Spur von Schwefelsäure. Hieraus ergeben sich folgende Verhältnisse:

*) Man vgl. jedoch *R. Schindler's* interessante Arbeit über das Zink in *Geiger's Mag.* XXXII. S. 167—186.

Zinkoxyd	1 Aequ.	40,2	28,07
Schwefelsäure	1 —	40,0	27,93
Wasser über 100°			
ausgetrieben	1	9,0	6,28
— — unter 100°	} 7	} 63	} 44,0
ausgetrieben			
	6	54,0	37,72
	1	1432	100,00.

II. Nach Thomson behandeltes Salz war eine weißse, feste, keine Spur von Krystallisation zeigende, und dem Gefäß außerordentlich fest anhängende Masse. Eine Portion davon, 1,906, ward aufgelöst und mit Chlorbaryum versetzt; der Niederschlag wog nach starkem Glühen 1,583 und enthielt 0,543 Schwefelsäure. Eine andere Portion (2,164) ward heftig geglüht und hinterließ (0,598) 27,762 pC.; da nun die Schwefelsäure

nach Obigem 28,492 pC. beträgt, so bleibt der Rest für Wasser 43,746.

III. Bei Behandlung mit Weingeist von einem spec. Gew. = 0,856 bis 0,860 behält in gewöhnlicher Temperatur ein ganz klarer Krystall des gemeinen Salzes sehr lange Zeit seine Durchsichtigkeit bei; endlich aber fangen die Kanten an trübe zu werden, und bald darauf ist der ganze Krystall undurchsichtig. Diese Wirkung hat augenblicklich Statt, wenn man kochenden Weingeist vom angegebenen spec. Gew. anwendet. Wenn man das gewöhnliche Hydrat, fein zerrieben, mit Weingeist kocht, so erhält man erst einen gleichmäßigen Brei, welcher aber nach einiger Zeit erhärtet zu einer Masse, welche kaum vom Nagel angegriffen wird, und erst bei einem ziemlich starken Hammer-schlage zerspringt. Der frische Bruch hat ein krystallinisches Ansehen und beinahe Fettglanz. Vom Wasser wird ein Stück dieser Masse nur schwierig und erst

nach längerer Zeit aufgelöst. — 2,363 verlieren bei gelindem Glühen $0,872 = 36,918$ pC.; 1,972, in Wasser aufgelöst und mit Chlorbaryum versetzt, geben 1,784 schwefelsauren Baryt, welcher $0,612$ Schwefelsäure enthält. Da also in 100 Th.

das Wasser 36,918 und
die Säure 31,035 beträgt, so bleibt für das
Zinkoxyd 32,047.

Nach dem Aequivalenten berechnet besteht demnach diese weiße Masse aus:

Zinkoxyd	1	40,2	32,11
Säure	1	40,0	31,95
Wasser	5	45,0	35,94
	<hr/> 1	<hr/> 125,2	<hr/> 100,00.

IV. Bei Behandlung mit absolutem Alkohol, wozu die oben erzählten Erscheinungen nothwendiger Weise auffordern mußten, gab das zu Pulver zerriebene gemeine Salz, nach einigem Kochen, einen feinen, etwas harten und rauh anzufühlenden Sand, welcher jedoch unter der Loupe betrachtet, nichts KrySTALLINISCHES entdecken liefs. Bei dieser Behandlung hatte das ursprünglich angewandte Salz etwa 25 bis 30 pC. an Gewicht verloren. Nach 24 Stunden untersucht, verloren 1,831 in gelinder Hitze $0,321$ ($17,531$ pC.) und bei heftigem Glühen blieben $0,756$ ($41,289$ pC.) zurück. 1,247 in Wasser aufgelöst gaben 1,498 schwefelsauren Baryt; es sind demnach $41,210$ Schwefelsäure in 100 Th. vorhanden; und das Wasser, aus dem Verluste berechnet, betrüge $17,501$, was mit der directen Bestimmung sehr nahe übereinkommt, so wie auch mit der Berechnung aus den Aequivalenten. Das Pulver ist nämlich zusammengesetzt aus:

Zinkoxyd	1	40,2	40,987
Säure	1	40,0	40,733
Wasser	2	18,0	18,330
		<u>98,2</u>	<u>100,000.</u>

V. Eine in der Siedhitze concentrirte Auflösung des gemeinen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, giebt gewöhnlich einen pulverigen Niederschlag; einmal erschien er jedoch in kleinen unbestimmbaren Krystallen. Die saure Flüssigkeit ward abgegossen und der Rest mittelst Filtrirpapiers entfernt. So wie mehr und mehr die Flüssigkeit entfernt wurde, ging der Niederschlag zu einer gleichmäßigen weissen Masse zusammen, welche einige Zähigkeit besaß. Sie ward sehr leicht von kaltem Wasser aufgelöst. Nach mehrmaligem starken Auspressen zwischen Filtrirpapier wurde eine Portion mit einfach kohlen-saurem Natron gekocht; der Rückstand wog nach dem Glühen 34,513 pC. Aus der Flüssigkeit wurde aber die Schwefelsäure durch Baryt ausgeschieden und betrug 45,040 pC. Es bleibt demnach für Wasser 20,447 pC. Setzt man 34,513 Zinkoxyd = dem Aequivalente desselben, nämlich 40,2, so erhält man für die anderen Bestandtheile, wenn die gefundenen Verhältnisse die nämlichen bleiben sollen 52,5 und 23,9; also 12,5 mehr als 1 Aequiv. Schwefelsäure und 5,9 mehr als 2 Wasser, welche Ueberschüsse offenbar mechanisch eingemengt waren. Zu bemerken ist, daß die Mengen von Säure und Wasser, welche als überschüssig angesehen werden können, fast in dem Verhältnisse zu einander stehen wie 1 : 2; denn $12,5 : 40 = 5,9 : 19 (= 2.9,5)$. — Derselbe Niederschlag nach einigen Wochen auf dieselbe Weise untersucht gab

Oxyd	89,112
Säure	41,887
Wasser	19,001.

Hier war also nur noch 2,970 Säure und 2,657 Wasser (zweifach - gewässertes einfach - schwefelsaures Salz angenommen) überschüssig; das Verhältniß zwischen den beiden angegebenen Mengen ist $= 1 : 4$; denn $40 : 36 = 2,970 : 2,673$. — Als ich den Säureüberschuß mit Weingeist von 0,856 spec. Gew. wegbringen wollte, verwandelte sich dieses Hydrat in jenes mit 5 Aequ. Wasser; denn 1,421 verloren bei gelindem Glühen 0,571 (40 pC.). Die 4 pC. Ueberschuß an Wasser, welche sich hier ergaben, sind leicht zu erklären, indem ich das Salz nicht lange genug, sondern etwa nur zwei Stunden in mäßiger Sonnenwärme hatte liegen lassen. Es roch auch noch schwach nach Weingeist. Absoluter Alkohol entzog die überschüssige Säure vollkommen, und das Salz blieb mit dem unter IV. angegebenen Eigenschaften zurück.

Da nun nach I. das Verhältniß von Salz zu Wasser $= 1 : 1$ unwiderleglich dargethan ist, so enthalten also die vier aufgefundenen Hydrate 1, 2, 5 und 7 Aequ. Wasser. Offenbar ist hier eine Lücke und das Hydrat mit 3 Wasser muß sich auf irgend eine Weise noch ergeben, wenn man nach Analogie mit anderen ähnlichen Reihen schließen darf. Fast glaubte ich schon, dieses Hydrat vor mir zu haben, als ich aus dem wässerigen und dem absoluten Alkohol, welche beide zum Auswaschen des durch Schwefelsäure präcipitirten Hydrates gedient hatten und in gutverschlossenen Gefäßen einige Zeit sich selbst überlassen worden waren, dort nadelförmige, hier größere, pris-

matische Krystalle zum Vorschein kommen sah. Die nadelförmigen Krystalle hatten sich in solcher Menge gebildet, daß die Flüssigkeit, welche etwa ein Pfund betrug, wie gelatinirt erschien, und demungeachtet machte das Gewicht derselben kaum einige Centigramme aus. Ich wage über den Wassergehalt derselben kein bestimmtes Urtheil auszusprechen: die Menge des Materials war für mich nicht groß genug, um aufs Reine darüber zu kommen. Die aus dem absoluten Alkohol abgesetzten Krystalle waren jedoch das siebenfach-gewässerte Salz; denn (0,524) durch kohlen-saures Natron kochend zerlegt, gaben in 100 Th. 28,244 Zinkoxyd, 28,413 Säure und 43,343 Wasser. Diese Auflöslichkeit in Alkohol kommt übrigens auch beim schwefelsauren Kupferoxyde vor, und scheint durch einen Ueberschuß an Schwefelsäure begünstigt zu werden, eine Beobachtung, welche für chemische Analyse nicht unwichtig zu seyn scheint!

2. *Basisch schwefelsaures Zinkoxyd.*

Solches wird erhalten durch unvollständige Fällung des einfach-sauren Salzes mit reinem Kali oder Ammoniak, durch Kochen einer Auflösung des einfach-sauren Salzes mit Zink-Metall oder Oxyd, durch unvollständige Zersetzung eben desselben Salzes in der Glühhitze und Ausziehen des Rückstandes mit heißem Wasser; endlich soll nach *Berzelius* basisch-schwefelsaures Zinkoxyd sich auch nicht selten niederschlagen, „wenn man eine gesättigte, siedendheiße Auflösung von Zinkvitriol der Abkühlung überläßt“ (a. a. O. S. 796). In allen diesen Fällen entsteht nach *Berzelius's* Angabe *drittel-schwefelsaures Zinkoxyd*, wo also der Sauerstoff in Säure und Oxyd gleichviel

beträgt. Da der genannte, berühmte Chemiker a. a. O. das Salz der Aufmerksamkeit der Aerzte empfiehlt, der Zeitpunkt also gewiß kommen dürfte, wo es von den Aerzten verschrieben wird, so schien es mir der Mühe nicht unwerth, die Methoden, nach welchen man, den bisherigen Erfahrungen zufolge, das Salz erhalten kann, sämmtlich zu versuchen, um zu sehen, nach welcher dasselbe am leichtesten und sichersten darzustellen sey, welche Methode also zur Aufnahme in die Pharmakopöen am geeignetesten seyn möchte. Nur die letzte der oben aufgeführten Methoden hat mir nicht glücken wollen; sonst erhielt ich ein blendend weißes, sehr weiches, der Haut sehr anhängendes, und deshalb vielleicht zwischen den Fingern ein Gefühl von Fettigkeit verursachendes Pulver. Aus den Auflösungen in großen Mengen präcipitirt und etwas zu rasch getrocknet, stellt es sich in festeren Massen dar, welche einige Zähigkeit besitzen, auf dem Bruche einige Anlage zum Muscheligen zu haben scheinen, daselbst übrigens keinen Glanz zeigen, sich aber fettig anfühlen lassen, und auf den begriffenen Stellen schwachen Fettglanz annehmen. Das Salz ist für sich in kaltem und heißem Wasser so gut wie völlig unlöslich, scheint aber in einer Auflösung von einfach-schwefelsaurem Zinkoxyde, vielleicht unter Bildung eines weniger basischen Salzes, auflöslich zu seyn*). Denn wenn man einfach-saures Salz nach *schwachem* Glühen, wo also noch eine sehr große Menge von Zinkvitriol unzersetzt ist, mit heißem Wasser behandelt, oder wenn man eine Auflösung von einfach-saurem Salze mit einer verhältnißmäßig sehr kleinen

*) Eine Bemerkung, welche auch *Schindler* (a. a. O.) macht.

Menge von Zinkoxyd kocht, und in beiden Fällen kochend heiss filtrirt, und dann immer wieder kochend-heiss Wasser aufgiesst, so wie die vorige Flüssigkeit abgelaufen ist, so setzt sich aus der ersten Hauptflüssigkeit beim Abkühlen eine ziemlich beträchtliche Menge von weissen, trockenen Flocken ab, die in den später durchgelaufenen, also an Zinkvitriol ärmeren Flüssigkeiten immer spärlicher werden, und endlich ganz und gar aufhören zu erscheinen. Dann reagirt auch die Flüssigkeit meistentheils nicht mehr auf Schwefelsäure. Alle Proben, welche ich zu quantitativen Versuchen benutzen wollte, habe ich jedesmal bis zu diesem Punkte ausgewaschen.

Das Resultat, was ich aus meinen Versuchen ziehen muss, weicht von dem ab, was *Berzelius* darüber mitgetheilt hat, und die Auctorität, der ich entgegenrete, hat mich vermocht, meine Versuche in grösserer Anzahl anzustellen, als ich es wohl sonst nöthig gehabt hätte. Um jeder Irrung aus dem Wege zu gehen, habe ich hier zuerst folgenden Weg befolgt. Ich wog kurz hintereinander zwei Portionen ab, glühete die eine heftig, und löste die andere in Salzsäure auf, und versetzte die erhaltene Auflösung kochend mit Chlorbaryumauflösung. Der Glühungsrückstand ward ebenfalls in Salzsäure aufgelöst und auf Schwefelsäure geprüft; bei der geringsten Spur davon, ward keine Rücksicht weiter auf den Versuch genommen. Die Resultate dieser Versuche werde ich der Kürze wegen in einer kleinen Tabelle zusammenstellen.

Zahl der Versuche	Zu glühende Masse	Glühungs- rückstand	In Salzsäure aufgelöst	Erhaltener schwefelsäuriger Barit.	Procente der Bestandtheile			Proportionen, ZnO = 40,2	
					+	-	Aq.	-	Aq.
I.	0,578	0,890	0,386	0,178	67,5;	15,4;	17,1	9,2;	10,3
II.	0,438	0,296			67,6;				
III.	0,383	0,233	0,406	0,178	60,8;	15,1;	24,1	9,9;	15,9
IV.	0,469	0,322	0,237	0,110	68,7;	15,9;	15,4	9,2;	9,0
V.	1,505	0,903			60,0;				
VI.	1,050	0,631	1,276	0,520	60,1;	14,0;	25,9	9,4;	17,3
VII.	2,324	0,693	1,954	0,400	29,9;	7,0;		9,5;	
VIII.	0,919	0,566	0,613	0,269	61,6;	15,0;	23,4	9,8;	15,3

In einer andern Reihe von Versuchen suchte ich die Mengen der Bestandtheile durch verschiedene Hitzgrade zu bestimmen; diese Methode ist hier viel sicherer anzuwenden, als bei dem einfach-sauren Salze, indem die Temperaturen, bei welcher das Wasser und bei welcher die Säure ausgetrieben wird, hier viel, viel weiter auseinander liegen, als bei jenem Salze. Auch hier stelle ich die Versuche in einer Tabelle zusammen.

Zahl der Versuche	Zu glühende Masse	Gewichtsverlust		Glühungs- rückstand	Procente der Bestandtheile			Proportionen, ZnO = 40,2	
		bei gelindem Glühen	bei heftigem Glühen		+	-	Aq.	-	Aq.
IX.	0,578	0,100	0,088	0,890	67,5;	15,2;	17,3	9,1;	10,3
X.	0,666	—	—	0,534	80,2;	19,8;		9,9;	
XI.	0,524	0,143	—	—	58,7;	14,1;	27,2	9,6;	18,8
XII.	0,412	—	—	0,242					
XIII.	1,174	0,304	0,150	0,720	61,3;	12,8;	25,9	8,4;	17,0
XIV.	1,361	0,188	0,232	0,941	69,2;	17,0;	13,8	9,9;	8,0
XV.	1,240	0,340	0,166	0,734	59,2;	12,6;	28,2	8,5;	19,1
XVI.	1,680	0,420	0,222	0,988	60,6;	13,6;	25,8	9,0;	17,1
XVII.	1,337	0,347	0,175	0,815	60,9;	13,1;	26,0	9,0;	17,2

Aus diesen Versuchen schloß ich nun, daß in den mehresten Fällen, wenn nicht überall, viertelschwefelsaures und nicht drittel-schwefelsaures Zinkoxyd entsteht, wo auf eine solche Weise dem einfach-sauren Salz eine Portion Säure entzogen wird; daß

man das gebildete basische Salz unvermischt mit Oxyd erhalten kann. So z. B. ist zu allgemein gesagt, das basische schwefelsaure Salz entstehe, wenn man eine Auflösung des neutralen Salzes unvollständig mit Aetzkali oder Ammoniak fälle. Die Versuche XIII u. XV. beweisen dieses, so wie ein anderer, wo zur Flüssigkeit, aus welcher das zum Versuch XIII angewandte Salz niedergeschlagen worden war, eine neue Portion von Aetzkali hinzugesetzt wurde; der entstandene Niederschlag enthielt bei 35,3 Zinkoxyd nur 7,09 Schwefelsäure, also etwa nur $\frac{1}{4}$ Aequivalent, und demungeachtet konnte aus der Flüssigkeit mittelst Aetzkali's noch mehr praecipitirt werden. Es scheint also, als wenn ein in der Flüssigkeit gebildetes Doppelsalz aus schwefelsaurem Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak ein anderes Resultat bedingte, als ohne dasselbe sonst erfolgen würde. Als ich gleiche Aequivalente schwefelsaures Kali und schwefelsaures Zinkoxyd in Wasser auflöste, und zu dieser Flüssigkeit Aetzkali in unzureichender Menge zufügte, entstand ein Niederschlag, welcher, als er analysirt wurde 69,511 Zinkoxyd, 17,926 Schwefelsäure und 12,568 Wasser enthielt; 69,51 aber verhält sich zu 17,93, wie 40,2 : 10,4; der Niederschlag war also $\frac{1}{4}$ schwefelsaures Zinkoxyd. Als ich aber zu einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd Aetzammoniak in kleinen, immer gleichen Maaßtheilen hinzufügte, die entstandenen Niederschläge jedesmal für sich abfiltrirte und der Analyse unterwarf, so fand ich folgende Verhältnisse:

II Praec.	Zinkoxyd	40,2	Schwefelsäure	9,0
III —	—	40,2	—	9,0
IV —	—	40,2	—	9,6
V —	—	40,2	—	10,3
VI —	—	40,2	—	9,3
VII —	—	40,2	—	8,8
VIII —	—	40,2	—	6,6

Bei der neunten Portion Ammoniak erschien, obgleich noch Zinkoxyd in der Flüssigkeit war, kein Niederschlag mehr, selbst nachdem der äußerst geringe Ueberschuss von Ammoniak durch Erhitzen vollständig hinweggebracht wurde.

Ich halte die Säuremenge in den sechs ersten Praecipitaten für ziemlich gleich; doch ist das regelmässig steigende Verhältniß auffallend. Nur erst mit dem Zusatz des letzten Drittels von Ammoniak, welches noch einen Niederschlag bewirkte, ist eine zu große Abnahme der Säuremenge zu bemerken, als daß hier ein Fehler im Versuch angenommen werden könnte.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß nur eine bestimmte Quantität Alkali zur Auflösung des neutralen Salzes hinzugesetzt werden darf, um den beabsichtigten Niederschlag zu erhalten. Am leichtesten erhält man das basische Salz, wenn man eine Auflösung von einfach-saurem Salze mit Zinkoxyd kocht; hier ist auch das gehörige Auswaschen des Praeparates viel leichter, als bei dem durch Niederschlagen dargestellten, besonders wenn Kali benutzt worden war.

Das an der Luft bloß getrocknete basische Salz ist mit zwei Aequivalenten Wasser verbunden, wovon das eine bei einer Temperatur, welche nicht über 100° steigt, entweicht*).

*) Schindler hat ein mit acht Aequivalenten Wasser krystallisirendes Hydrat gefunden, welches an der Luft in das mit 2 Aq. überging.

Es schien mir nun weiter nothwendig zu seyn, um meinen Angaben noch mehr Unterstützung zu geben, nachzusehen, wie sich ähnliche basische Salze anderer Basen verhielten. Ich nahm daher das basisch schwefelsaure Kupfersalz vor. Auch von ihm giebt *Berzelius* an, daß es *drittel-sauer* sey. Eine Analyse von *Proust* (*Gmelin* a. a. O. S. 1251) läßt viertel-saures Salz vermuthen. Das mittelst einer unzureichenden Menge Aetzkali's praecipitirte grüne Pulver, an der Luft getrocknet, gab mir:

bei der Analyse.		Berechnung.		
Kupferoxyd	67,109	1	40	67,80
Schwefelsäure	18,362	$\frac{1}{2}$	10	16,95
Wasser	14,529	1	9	15,25
			59	100,00

Die Untersuchung ward mit zwei anderen Proben, zu anderer Zeit, auch mit Aetzammoniak, dargestellt, wiederholt und gab ähnliche Resultate. Sie ward immer folgender Gestalt angestellt: Das Pulver ward heiß mit Aetzkali digerirt, abfiltrirt, und in der Flüssigkeit die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Mit dieser Untersuchung verband ich sogleich die Untersuchung des grünen Pulvers, welches sich aus einer Auflösung des in den Pharmakopöen unter dem Namen *Cupr. sulphurico-ammoniatum* aufgeführten Praeparates nach und nach absetzt, wenn man eine solche leicht bedeckt stehen läßt. Es kommt dieses Pulver ganz mit dem überein, in welches das genannte Praeparat an der Luft oder in der Wärme zerfällt, und von welchem *Gmelin* (a. a. O. S. 1262) vermuthet, daß es ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kupferoxyde sey; nur in sofern ist letz-

teres vom ersterem unterschieden, daß jenes allerdings schwefelsaures Ammoniak noch enthält. Beides ist *viertel*-schwefelsaures Kupferoxyd. Das Kupferoxyd hat die Eigenschaft die Schwefelsäure dem Ammoniak zu entreißen und selbst einfach-saures Salz zu bilden. Ich ließ eine Portion Kupfersalmiak viele Wochen hindurch auf einem Ofen stehen, welcher täglich wenigstens einige Stunden geheizt wurde. Ich fand jetzt in einer Probe, welche ich mit heißem Wasser auszog, in der Flüssigkeit: Kupferoxyd 1,325; Schwefelsäure 30,171
im Rückstande: — 36,424; — 8,951.

In der Flüssigkeit war die Schwefelsäure an Ammoniak und Kupferoxyd gebunden; *freies* Ammoniak konnte durch die gewöhnlichen Mittel nicht entdeckt werden. Nun ward die Masse, von welcher ich eben eine Probe analysirt hatte, auf einer heißen Stelle des Ofens eine Woche lang erhitzt; sie hatte jetzt eine Farbe angenommen, welche etwa der des arsenigsauren Kupferoxydes gleich kam. Eine, wie jene erste, angestellte Untersuchung gab folgende Resultate:

in der Flüssigkeit: Kupferoxyd 17,955; Säure 31,922
im Rückstande: — 20,207; — 5,624.

Hieraus ergibt sich die Existenz des *viertel*-schwefelsauren Kupferoxydes auf das Deutlichste. Denn es waren die Bedingungen, unter welchen sich *drittel*-saures Salz bilden konnte, gegeben; aber es erzeugte sich eher, neben schwefelsaurem Ammoniak, in Wasser sich auflösendes, einfach-saures Salz.

Basisch schwefelsaures Kadmium, sowohl durch Glühen des neutralen Salzes, als durch unvollkommene Praecipitation des letztern mit Aetzkali erhalten, ist *halb*-schwefelsaures Kadmiumoxyd. Ich erhielt aus

dem durch Glühen	durch Präcip. erhaltenen Salze
Kadmiumoxyd 72,009	72,604
Schwefelsäure 21,958	19,297
Wasser 6,033	8,099.

Auch das basisch schwefelsaure Wismuth scheint auf ähnliche Weise zusammengesetzt zu seyn. Ich behalte mir jedoch darüber, so wie über andere basische Salze, weitere Untersuchungen vor. Schliesslich muß ich noch meine Freude ausdrücken, daß obige Angaben über das basische Zinksalz durch *Schindler's* Untersuchungen (*Geiger's Mag.* XXXII. 167) bestätigt worden; diesem Chemiker gelang es auch halb-schwefelsaures und achtel-schwefelsaures Zinkoxyd zu erhalten. In diese Reihe paßt dann das drittel-saure Salz durchaus nicht.

2. Ueber Darstellung des reinen Manganoxyduls,

vom

Dr. W. E. Fufs,

Lehrer an dem Königl. Gewerbe-Institute zu Berlin.

Will man Manganoxydul bereiten, sagen die Lehrbücher der Chemie, so erhitze man Manganoxydulhydrat oder kohlen-saures Manganoxydul in vor der Luft verwahrten Gefäßen; oder man erhitze reines kohlen-saures Manganoxydul, auch wohl Manganoxyduloxyd oder Manganoxyd bei gelinder Glühhitze in Gefäßen, durch welche man während der Operation Wasserstoffgas leitet. Man erhält Manganoxydul auf die angeführten Arten; allein bei der Eigenschaft desselben, sich so sehr leicht beim Zutritte der geringsten Menge Sauerstoff oder einer Sauerstoff haltigen Luftart zu Oxydul-Oxyd zu oxydiren, hat es seine Schwie-

rigkeiten dasselbe längere Zeit, ohne eine solche Veränderung fürchten zu müssen, aufzubewahren.

Da das Manganoxydul, welches ich bereitete, zum Vorzeigen bei gewissen Vorlesungen benützt werden sollte, so kam es mir nicht nur darauf an, dieses Oxydul auf einige Zeit zu sehen, sondern es auch als reines Oxydul zu erhalten, und es in einem Gefäß eingeschlossen zu haben, ohne die vorhin erwähnte Veränderung besorgen zu müssen. Es sey mir erlaubt, das von mir eingeschlagene Verfahren und den dabei angewandten Apparat, durch welche ich meinen Zweck vollkommen erreichte, zu beschreiben.

Zur Darstellung des Manganoxyduls wurde ein aus Braunstein, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Füllen des Eisenoxydes durch Ammoniak und Niederschlagen mit kohlsaurem Kali bereitetes, ganz weißes kohlsaures Manganoxydul angewandt*).

*) Trocknet man den durch das Füllen mit kohlsaurem Kali erhaltenen Niederschlag an der Luft, so wird er, wenn er auch feucht vollkommen weiß war, doch einen nicht unbedeutenden Stich ins Braune bekommen. Eine Umänderung des Oxyduls in Oxydul-Oxyd. Man kann eben so gut ein solches braunes kohlsaures Manganoxydul zur Bereitung des Manganoxyduls anwenden, denn durch den Wasserstoff wird die geringe Menge des darin vorhandenen Manganoxyduloxydes in Oxydul reducirt. Das kohlsaure Manganoxydul vollkommen weiß zu erhalten, muß man den durch kohlsaures Kali erhaltenen Niederschlag noch feucht schnell auspressen und ihn mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe trocknen. Noch will ich bemerken, daß dieses vollkommen weiße kohlsaure Manganoxydul, selbst in recht gut schließenden, mit eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Gläsern, nach Verlauf von 3 bis 4 Monaten, einen schwachen Stich ins Braune bekommt und seine frühere reine weiße Farbe verliert.

Es war ganz frei von Eisenoxyd, indem die Flüssigkeit, aus der es mit kohlensaurem Kali gefällt wurde, mit Hydrothionammoniak einen sehr reinen fleischfarbenen Niederschlag gab.

Dieses kohlensaure Manganoxydul in einer Reductionskugel, die mit einer Entbindungsflasche, in welcher sich aus Wasser, Zink und Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelte, welches in einer daran angebrachten, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllten, Röhre getrocknet wurde, in Verbindung gesetzt war, erhitzt, fing sehr bald an, seine weiße Farbe zu verlieren, wurde grau, und bei fortgesetzter Erhitzung entschieden graugrün, welche Färbung immer intensiver wurde, je länger man die Operation fortsetzte. Unterbrach man das Durchströmen von Wasserstoffgas durch die Reductionskugel, so wurde die Oberfläche des entstandenen Manganoxyduls sogleich braun, und schüttete man das Ganze aus der Reductionskugel heraus, so wurde alles mit einem Male unter lebhafter Entzündung zu einem braunen Pulver, zu Oxyduloxyd.

Wurde, nachdem in der Reductionskugel das Manganoxydul entstanden war, und man das Feuer zur Erhitzung der Reductionskugel unter derselben fortgenommen hatte, so lange Wasserstoffgas über das entstandene Manganoxydul geleitet, bis daß der ganze Apparat die Lufttemperatur angenommen hatte, und man schüttete nun das Manganoxydul aus der Reductionskugel heraus: so fand zwar keine Entzündung mehr Statt, aber die Umwandlung desselben in braunes Oxydul erfolgte jedesmal, selbst wenn der Apparat 10—12 Stunden nach der Erhitzung bei fortwährendem Durchströmen von Wasserstoffgas gestanden

hatte. Die Temperatur der Luft war bei diesen Versuchen $+ 14$ bis 15° R.

Während dieses letzteren Versuches, der mehreremale wiederholt wurde, bemerkte ich sehr bald, daß, wenn auch die ganze in der Reductionskugel befindliche Masse, so lange sie erhitzt wurde, vollkommen graugrün, also reines Oxydul war, gleich nach der Fortnahme des Feuers unter der Reductionskugel die Oberfläche des graugrünen Oxyduls braun gefärbt wurde, und zwar bemerkte ich bei genauerer Betrachtung, daß diese Braunfärbung stets *da* anfang, wo das Rohr, welches das Wasserstoffgas in die Reductionskugel leitete, in die Reductionskugel mündete, während es auf der Seite, wo das zweite Rohr, welches zur Ableitung des überschüssigen Wasserstoffgases dient, in die Reductionskugel mündete, seine graugrüne Farbe behielt. Diese Braunfärbung der Oberfläche wurde da, wo das Wasserstoffgas in die Reductionskugel einströmte, immer stärker, je länger man durch die im Erkalten begriffenen Reductionskugel Wasserstoffgas hindurchströmen ließ, und setzte sich allmähig, an Intensität der Färbung abnehmend, nach der entgegengesetzten Seite, wo das Wasserstoffgas wieder ausströmte, fort. Erhitzte man die Reductionskugel aufs Neue, so verlor sich diese braune Färbung, und die Färbung wurde wieder graugrün. Entfernte man darauf das Feuer, so trat die vorerwähnte Braunfärbung wieder ein, so daß, wenn das Wasserstoffgas über das erhitzte Manganoxydul strömte, dieses sich im reinsten Zustande als Oxydul befand, und wenn es bei einer etwas niedrigeren Temperatur über dasselbe strömte, auf der

Oberfläche des Oxyduls etwas Oxyduloxyd gebildet wurde.

Dieser Erscheinung zufolge scheint es, als führe das aus Wasser, Zink*) und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas, eine geringe Spur Sauerstoff oder einer Sauerstoff haltigen Luftart mit sich. Diese geringe Menge Sauerstoff wird nicht fühlbar, wenn das Manganoxydul erhitzt ist, da die große Menge Wasserstoff dann auf der Stelle das eben gebildete Oxyduloxyd wieder reduciren kann. Allein wenn die erhöhte Temperatur bei dem Wasserstoffgas reducirend auf Manganoxyduloxyd wirken kann, dann wird die dem Wasserstoff beigemengte geringe Menge Sauerstoff auf das vorhandene Manganoxydul oxydirend wirkend, ohne daß das Wasserstoffgas, wie im ersten Falle, gleich wieder die Oxydation aufheben kann, und man erhält dann ein mit Oxyduloxyd vermengtes Manganoxydul.

Aus diesen Thatsachen geht nun hervor:

1. daß das erhaltene Manganoxydul in vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft vollkommen verschlossen, mit Wasserstoffgas gefüllten Gefäßen, z. B. in den an beiden Seiten zugeblasenen, mit Wasserstoffgas ge-

*) Der Genauigkeit halber, und weil diese Erscheinung einige Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, will ich bemerken, daß hierzu gewalztes Zink, Zinkblech, angewandt wurde, und die Entwicklung des Wasserstoffgases so geschah, daß die Zinkbleche in der Entwicklungsflasche in Wasser gestellt wurden, und darauf concentrirte Schwefelsäure durch den Trichter in kleinen Portionen zugesetzt wurde.

Es würde, im Fall ich mich im Erklärungsgrunde der erwähnten Erscheinung nicht täuschte, das Manganoxydul als sehr feines Reagens auf Sauerstoff haltige Luftarten, wenn diese mit großen Mengen anderer Luftarten gemengt sind, zu betrachten seyn.

füllten Reductionskugeln, in welchen man das Manganoxydul durch Glühen aus dem kohlensauren Manganoxydul darstellte, aufbewahrt werden muß;

2. daß man die Oxydation des in der Glühhitze entstandenen Manganoxyduls durch fortdauerndes Darüberstreichen von Wasserstoffgas während dem Erkalten zu verhüten suchen muß.

Da es sehr viele Unbequemlichkeiten hat, die Reductionskugel während des Glühens an beiden Seiten zuzublasen, so kann dieses Mittel, wodurch man allerdings seinen Zweck erreichen würde, nicht wohl angewandt werden. Die Röhre, in deren Mitte sich die Reductionskugel befindet, vom Wasserstoffgas-Entwicklungsapparate zu trennen, nachdem die Bildung des Manganoxyduls erfolgt ist, um sie auf beiden Seiten zu verstopfen, und die Reductionskugel, nachdem sie erkaltet ist, dann auf beiden Seiten zuzublasen, läßt sich auch nicht ausführen, indem es unvermeidlich ist, daß nicht während der Trennung der Reductionsröhre vom Wasserstoffgas-Entwicklungsapparat etwas atmosphärische Luft in die Reductionskugel tritt und einen Theil des Manganoxyduls wieder oxydirt.

Um nun nach geschehener Bildung des Manganoxyduls in der Reductionskugel, diese mit Wasserstoffgas gefüllt erkalten zu lassen, ohne daß während dem Erkalten weder neue Portionen Wasserstoffgas durch dieselbe hindurchströmen, noch geringe Mengen atmosphärischer Luft in dieselbe eindringen können, und sie dann, erkaltet mit Wasserstoffgas gefüllt und reines Manganoxydul enthaltend, auf beiden Seiten zuzublasen zu können, gab ich dem Apparate folgende Einrichtung.

Zwischen dem Entwicklungsapparat und der Reductionsröhre brachte ich an der Röhre *b*, welche das Chlorcalcium enthält, die Röhre *aa* an (Tafel IV.) und setzte diese dann mit der Reductionsröhre *c c* in Verbindung. Die Reductionsröhre war aber zu beiden Seiten der Kugel*) dünn ausgezogen, so daß man an diesen Stellen mit der Stichflamme eines Löthrohrs leicht und schnell die Kugel zuschmelzen konnte. Am Ende der Reductionsröhre brachte ich ein rechtwinkelig gebogenes Rohr an, welches in ein Gefäß mit Quecksilber einmündete, jedoch so, daß die Mündung des Rohres nicht über 1 bis $1\frac{1}{2}$ ''' unter dem Niveau des Quecksilbers stand.

Nachdem in die Kugel der Röhre *c* das kohlen-saure Manganoxydul eingefüllt war, wurde durch den Trichter der Röhre *a* Quecksilber in dieselbe gegossen, so daß es in den unteren Schenkeln bis *a' a'* stand, darauf Wasserstoffgas entwickelt, bis daß der ganze Apparat mit dieser Gasart angefüllt und alle atmosphärische Luft daraus entfernt war, und nun die das kohlen-saure Manganoxydul enthaltende Kugel durch eine Spiritus - Lampe mit doppeltem Luftzug erhitzt**).

*) Statt der Kugel hatte ich, wie auch die Zeichnung zeigt, einen auf beiden Seiten dünn ausgezogenen Cylinder in die Röhre *c c* einschmelzen lassen, welches nur der gefälligeren äußern Form halber beim Aufbewahren des Präparats geschah. Hat man statt der Kugel einen solchen Cylinder, so muß man nur beim Erwärmen etwas vorsichtiger seyn.

Die Reductionsröhren, so wie auch die mit dem Trichter versehene vierschlenkelige Röhre verdanke ich der Bereitwilligkeit und Geschicklichkeit des Herrn J. G. Greiner jun., Friedrichs-Gracht No. 49 in Berlin.

**) Hierbei muß man sich sehr in Acht nehmen, die fein ausgezogenen Stellen zu beiden Seiten der Kugel nicht zuzuschmelzen.

Das kohlensaure Manganoxydul liefs sehr bald die Kohlensäure fahren, und das Entstehen des Manganoxyduls zeigte sich bei fortgesetztem Erhitzen immer mehr und mehr durch Annahme seiner ihm eigenthümlichen graugrünen Farbe. War die ganze Menge des in der Kugel befindlichen kohlensauren Manganoxyduls in Oxydul umgeändert, welches man daran sieht, wenn beim Rütteln die ganze Masse durchweg graugrün ist, so wurde eine zweite Portion Quecksilber durch den Trichter in die Röhre *a* gegossen, nur aber so, dafs es in den Schenkeln derselben bis *a'' a''* stand. Nachdem dieses geschehen, so trennte man schnell die Röhre *a* von der Röhre *b*, um das Austreten der Flüssigkeit aus der Entwicklungsflasche durch den Trichter derselben zu verhüten, und entfernte nun das Feuer unter der Reductionskugel. Das in der Reductionskugel entstandene Manganoxydul erkaltete nun ohne sich auf der Oberfläche braun zu färben. Es erkaltete in einer abgesperrten geringen Menge Wasserstoffgas, in welcher die beigemengte Menge einer Sauerstoff haltigen Luftart Null, die Wirkung derselben auf das Manganoxydul nicht bemerkbar war. In dem Masse, als die Röhre *cc* erkaltete, stieg das Quecksilber in der Röhre *d* bis *d'* und in der Röhre *a* in dem der Röhre *c* zunächst zugekehrten Schenkel bis *a'''*. Stieg das Quecksilber in den Röhren nicht mehr, so war der Apparat bis zur Lufttemperatur erkaltet, und man konnte nun sehr bequem

*) Ist die Röhre *d* oder der Schnabel der Röhre *aa* nicht lang genug: so kann es sich leicht ereignen, dafs das Quecksilber in die Röhre *c* tritt. Befolgt man bei Zusammenstellung des Apparates die bei der Zeichnung angegebenen Mafse: so wird dies nie vorkommen.

die das Manganoxydul enthaltende Kugel mit dem Löthrohre bei $c'c'$ zuschmelzen.

In dieser Weise habe ich hintereinander mehrere Unzen Manganoxydul bereitet. Es ist ein graugrünes Pulver.

3. Ueber Darstellung von arsenfreiem Antimon und Nickel,

von

A. Duflös,

Assistenten am pharmaceutischen Institute zu Halle.

Die Erfahrung von L. Elsner, daß der mittelst arsenhaltigen Antimons dargestellte Brechweinstein, der Angabe von Sérullas entgegen, stets Spuren von Arsen enthalte und demnach zur Darstellung von arsenfreiem Antimon auf dem gewöhnlichen Reductionswege untauglich sey, veranlaßte mich zur Anstellung mehrerer Versuche, die Erreichung dieses letzteren Zweckes betreffend. Es gelang mir endlich, nach vielen vergeblichen Bemühungen, ein Verfahren aufzufinden, welches vollkommen seiner Absicht entsprach. Ich habe dasselbe zwar bereits in dem (im März d. Jahres erschienenen) ersten Hefte von Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie beschrieben, erlaube mir jedoch des Zusammenhanges halber hier eine wiederholte Beschreibung davon zu geben.

Man bringt in einem geräumigen Schmelztiegel eine Mischung aus 8 Theilen feingepulverten arsenhaltigen natürlichen Antimonsulfurids, 8 Theilen trockenen kohlensauren Natrums und 1 Theil Kohlenpulver, zum Fluß, erhält sie dabei so lange bis die Masse nicht mehr aufschäumt und gießt sie alsdann aus. Die

Menge des reducirten Metalls wird 5,5 Theile betragen; es wird gepülvert, in einer Schaale von Porcellan mit der anderthalbfachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und im Sandbade, unter immerwährendem Umrühren, so lange erhitzt, als sich noch Dämpfe von schwefeliger Säure entwickeln; darauf wird, nach und nach und mit großer Vorsicht, so lange Wasser hinzugemischt, bis das Ganze in eine aufgequollene graulichweiße Masse verwandelt ist. Das also erhaltene schwefelsaure Antimonoxyd wird nun aus der Porcellanschaale in eine ähnliche von Antimonmetall gethan, darauf noch mit 2 — 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt, und je nach dem Arsengehalte des angewandten Antimons, 1 — 2 Theile feingepülverten Flußspaths zugesetzt. Das Ganze wird abermals unter fortwährendem Umrühren erhitzt, und zwar so lange, als Dämpfe von Fluorwasserstoff entweichen, worauf man nach und nach Wasser zusetzt und es alsdann in einem schicklichen Gefäße mit vielem Wasser verdünnt. Nachdem sich das basische schwefelsaure Antimonoxyd abgelagert hat, gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, und wiederholt das Abwaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Der getrocknete Niederschlag stellt nun ein vollkommen arsenfreies überbasisch schwefelsaures Antimonoxyd dar, indem die vorher darin enthaltene arsenige Säure, durch Einwirkung des Fluorwasserstoffs, in Arsenfluorid verwandelt und verflüchtigt worden ist. Behufs der Reduction wird er mit 6,5 Weinstein gemischt und in einem bedeckten Tiegel bei gelindem Feuer geschmolzen.

Da ich mich durch wiederholte Versuche über-

zeugt hatte, daß bei eben beschriebener Operation die Anwendung einer Antimonschaale zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes durchaus erforderlich sey, indem ich bei Anwendung einer solchen von Blei stets nicht unbeträchtliche Mengen von reducirtem Antimon und Arsen erhielt, so fiel es mir in der That etwas auf, in *Poggendorff's Ann. B. XVIII. H. 2* vom Herrn Prof. *Liebig* zur Darstellung von arsenfreiem Nickel ein Verfahren vorgeschlagen zu finden, welches bis auf den Umstand, daß Herrn Prof. *Liebig* die vollkommene Entfernung des Arsens bei Anwendung eines *Bleikessels* gelang, im Wesentlichen ganz mit dem von mir zur Darstellung von arsenfreiem Antimon angegebenen, übereinstimmte.

Durch diesen Widerspruch meiner so oft bewährten Erfahrungen mit den Angaben eines so ausgezeichneten Chemikers fühlte ich mich zu folgender Wiederholung der *Liebig'schen* Versuche veranlaßt:

Vier Theile fein gepülverte Kobaltspeise wurden mit einem Zusatze von Kohlenpulver, um die Bildung von Arsensäure zu verhindern, sorgfältig geröstet, die erhaltene Masse von der rückständigen Kohle befreiet, in einem bleiernen Kessel mit 4 Theilen Schwefelsäure übergossen und erhitzt; sobald keine merkliche Entbindung von schwefeliger Säure mehr Statt fand, wurden noch 2 Theile Schwefelsäure und 3 Theile feingepulverten Flußspaths zugesetzt und mit der Erhitzung so lange fortgefahren, als sich noch flußsaure Dämpfe entbanden.

Die erkaltete Masse wurde hierauf herausgenommen, zur Verjagung der überschüssigen Säure in einem Schmelztiegel gelind erhitzt und alsdann in ko-

chendem Wasser aufgelöst. Die Auflösung wurde zur Trockene abgedampft, der Rückstand von Neuem in Wasser aufgenommen, die Auflösung filtrirt und durch abermaliges Abdampfen das schwefelsaure Nickeloxyd in Krystallen gebracht.

Ich löste nun einen Theil dieser Krystalle in Wasser, und liefs Schwefelwasserstoff hindurchstreichen; es entstand sogleich ein gelber Niederschlag, welcher, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, sich als Arsensulfurid zu erkennen gab.

Durch diesen ungünstigen Erfolg überzeugte ich mich, daß bei dieser Darstellungsweise arsenfreien Nickels dieselben Hindernisse des Gelingens obwalten, als bei dem Antimon, nämlich die reducirende Wirkung des Bleies auf die arsenige Säure. Von der Richtigkeit dieser Meinung wurde ich noch mehr überzeugt, als ich bei Wiederholung des Versuchs mit geringeren Quantitäten, jedoch mit Anwendung einer Platinschale, ein vollkommen genügendes Resultat erhielt. Es ist daher wohl auch nicht zu zweifeln, daß bei Anwendung eines Kessels aus Nickel derselbe günstige Erfolg Statt finden würde.

Im Ganzen halte ich jedoch dafür, daß die Anwendung dieses Verfahrens zur Darstellung von reinem Nickel im Großen, mit größeren Schwierigkeiten und Gefahren verbunden sey, als es bei Befolgung der *Woehler'schen* Methode der Fall ist.

4. Ueber die Gegenwart des Kupfers in organischen Producten und seine Ausscheidung,

von

D e m s e l b e n .

In Folge der in neuern Zeiten an mehreren Orten (namentlich in der Niederlande und in Frankreich) vorgekommenen Verfälschung des Brodtes mit schwefelsaurem Kupfer, sind verschiedene Chemiker bemüht gewesen, Verfahrensarten aufzufinden, wodurch eine solche der Gesundheit höchst nachtheilige Verfälschung auf eine leichte und untrügliche Weise erkannt werden könnte. Unter den hierüber bekanntgemachten Arbeiten*) verdient die des Herrn *Jacquemyns****) unstreitig die vorzüglichste Beachtung, indem das von ihm angegebene Verfahren den Experimentator in Stand setzt, die Gegenwart eines Grans Kupfervitriol in einem Pfunde Brod mit Gewissheit darzuthun.

Wenn aber nun hierdurch einerseits den Untersuchungsbehörden ein Mittel an die Hand gegeben worden ist, einer solchen höchst strafbaren Verfälschung

*) Eine Zusammenstellung mehrerer Arbeiten dieser Art s. in *Erdmann's Journ.* 1830. Hft. 4. — Fast in allen chemischen und pharmaceutischen Zeitschriften kamen dergleichen übrigens im Laufe dieses Jahres zur Sprache. *D. H.*

**) *Poggendorff's Ann.* XVIII. Hft. 1. — *Jacquemyns* Methode ist keine andere als die, welche *Berzelius* zur Aufsuchung des Kupfers mit dem Löthrohr empfiehlt, Reduction des Kupfersalzes mit kohlen-saurem Natron und Kohle. Die Vorsichtsmafsregeln, welche Hr. *Jacquemyns* zur Ausführung dieser Versuche in gröfserem Mafsstab und namentlich im vorliegenden Falle, zur Auffindung des Kupfers im Brodt, empfiehlt, bewährten sich mir bei mehrfacher Prüfung in der That als durchaus zweckmäfsig; nur von der sorgfältigsten Beachtung derselben darf man sich einen günstigen Erfolg versprechen. *D. H.*

leicht auf die Spur zu kommen und den Schuldigen zu überführen: so möchte sich doch wohl von der anderen Seite auch die Frage aufwerfen lassen, ob nicht die Anwendung von solchen äußerst genauen Prüfungsmitteln zur Fällung eines ungerechten Urtheils Anlaß geben könnte; denn wenn auch bei Untersuchung auf Arsenikvergiftungen lediglich nur die Auffindung dieses Giftes, sey es auch in der kleinsten Menge, zur Beweisführung der geschehenen That erfordert wird, so dürfte es sich doch in dem gegenwärtigen Falle, hinsichtlich des Kupfers, gewiß anders verhalten.

1) Die Menge von Kupfer, welche zur Vergiftung erfordert wird, ist mit derjenigen Menge von Arsenik, welche zu diesem Behufe hinreicht, durchaus nicht in Vergleich zu stellen; es ist daher die Frage, ob ein Gran Kupfersalz in 1 Pfunde Brod schon als Vergiftung betrachtet werden kann?

2) Der Zweck, welcher die Bäcker veranlassen könnte dem Brodte Kupfervitriol beizumischen, ist von der Art, daß er nur durch eine nicht unbedeutende Menge des Metallsalzes erreicht werden kann; würde daher wohl der Gehalt eines Granes vom schwefelsauren Kupfer in einem Pfunde Brod auf eine absichtliche Verfälschung deuten lassen?

3) Die Gegenwart des Kupfers in mehreren Producten des vegetabilischen Reichs ist schon längst außer Zweifel gesetzt; wäre es nicht möglich, daß dieses Metall auch in den zur Bereitung des Brodtes angewendeten Materialien vorkomme, und somit schon der geringe Kupfergehalt des Brodes *a priori* bedingt werde?

Die Lösung dieses letztern fraglichen Gegengrundes, welcher unstreitig der wichtigste ist, und dessen

Entscheidung einigermassen die der übrigen bedingt, hat neuerdings ein französischer Chemiker, Herr Sarzeau, zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht, und den fraglichen Punct ganz ausser Zweifel gesetzt*). Ich werde mir erlauben im Nachfolgenden eine Beschreibung des Verfahrens, welches Hr. Sarzeau bei seinen Untersuchungen befolgte, so wie auch die von ihm erhaltenen Resultate auszugsweise mitzutheilen.

Verfahren zur Bestimmung des Kupfers.

Die Menge der zu untersuchenden Substanzen muss wenigstens 500 Grmm. betragen, um die Menge des Kupfers mittelst einer guten Wage bestimmen zu können.

Die betreffenden Substanzen werden in Asche verwandelt, diese alsdann mit Salpetersäure digerirt, die erhaltene Auflösung verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Diese Flüssigkeit wird von dem Niederschlag abfiltrirt, und dieser letztere nochmals mit etwas Ammoniak haltigem Wasser gewaschen.

Die erhaltene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen von einer Auflösung des Kaliumeisencyanürs versetzt, hierauf sehr sorgfältig mit einer schwachen Säure gesättigt, wobei man die Vorsicht beobachtet, das Glas bei jedem neuen Zusatze von Säure wohl zu schütteln. Der Sättigungspunct giebt sich bald von selbst dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit beim Schütteln, sogleich eine bald mehr bald weniger dunkle Rosenfarbe annimmt, je nachdem der Kupfergehalt mehr oder weniger bedeutend ist. Es ist demungeachtet doch nöthig, sich zur genauen Prüfung des

*) *Journal de Pharmacie etc.* No. VIII. 16e Année 1830. S. 505 ff.

Lackmuspapiers zu bedienen, indem schon eine geringe Menge vorwaltenden Alkali's hinreichen würde, um das wenige Kupfercyanür aufgelöst zu erhalten.

Man läßt nun durch eine Ruhe von 24 Stunden den Niederschlag ablagern, gießt die klare Flüssigkeit ab, und bringt sämmtlichen Rückstand in einen Platintiegel zum Sieden. Durch diese letztere Operation sickert der Niederschlag noch mehr zusammen; man läßt ihn nochmals absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit von Neuem ab, dampft das Uebrige vollends ein und glüht es.

Man gießt nun einige Tropfen Schwefelsäure, welche vorher mit etwas Wasser verdünnt worden ist, in den Tiegel, bringt den Inhalt zum Kochen, und versetzt hierauf die so erhaltene schwefelsaure Kupferauflösung nach dem Erkalten, mit überschüssigem Ammoniak. Sie wird dann von dem gebildeten Niederschlag abfiltrirt, bis auf das möglichst geringe Volum eingeengt, durch einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure angesäuert, und alsdann ein blankpolirtes Eisen eingetaucht.

Nach einigen Minuten wird der Theil des mit der Flüssigkeit in Berührung stehenden Eisens mit Kupfer überzogen erscheinen; die überschüssige Säure bewirkt, daß es sich nach einigen Stunden von dem Eisen trennt, worauf man es vorsichtig wäscht und wägt.

Mit Hülfe dieses Verfahrens gelang es Herrn Sarzeau 1 Milligr. Kupfer zu bestimmen; bei einer genauen Prüfung fand er jedoch, daß ungeachtet aller Subtilität es doch nicht möglich sey, die Menge des Kupfers vollkommen genau zu bestimmen, weil sich seiner absoluten Trennung zwei unüberwindliche Hin-

ernisse entgegenstellen, nämlich die Auflöslichkeit des Kupfercyanürs in Wasser, welche Herr *Sarzeau* auf $\frac{1}{1000000}$ anschlägt, und die Unmöglichkeit mittelst des Eisens das Kupfersalz vollkommen zu reduciren. Die durch diese Unvollkommenheiten herbeigeführten Abweichungen der Resultate von der Wahrheit sind zwar äusserst geringe, beweisen aber doch, daß der gefundene Kupfergehalt eher zu klein als zu groß sey, wenn nicht etwa diese Verluste durch den Eisengehalt des reducirten Kupfers compensirt werden.

Resultate der Untersuchungen.

Die von Herrn *Sarzeau* untersuchten vegetabilischen Substanzen waren folgende:

a) Graue Chinarinde.

500 Grammen dieser Rinde gaben 13,20 alkalisch reagirende Asche, welche sich mit starkem Aufbrausen in Salpetersäure auflöste.

Die Menge des erhaltenen Kupfers betrug 2,5 Milligrm. = $\frac{1}{40000}$ von dem Gewicht der Rinde. Der durch Ammoniak in der Flüssigkeit bewirkte Niederschlag betrug nach dem Gewicht 4,54 und bestand in 100 Theilen aus:

Phosphorsaurer Magnesia	50
Phosphorsaurem Kalk	49
Eisen und Manganoxyd	1
	<hr/>
	100.

b) Färberröthe.

500 Grm. gaben 51 Grm. Asche, welche sich mit Aufbrausen in Salpetersäure auflösten.

Die Menge des Kupfers war gleich der in der China enthaltenen Menge.

c) Kaffee.

500 Grmme Martinique'schen Kaffee's gaben

20,32 Grm. alkalischer Asche. Die Menge des darin enthaltenen Kupfers betrug 4 Milligrm. = $\frac{1}{25000}$.

Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag betrug nach der Calcination 3,98 und bestand in 100 Theilen aus:

Phosphorsaurer Magnesia	86
— Kalkerde	14.

500 Gramme Bourbonischer Kaffee gaben nur 17,85 Grm. Asche; der Kupfergehalt war derselbe. Der Niederschlag bestand aus:

Phosphorsaurer Magnesia	81
Phosphorsaurem Kalk	19.

Um zu erfahren, ob der Kupfergehalt des Kaffee's in das daraus bereite Getränk übergehe, wurde auch der Kaffeesatz untersucht.

256 Grm. Kaffeesatz, welche 500 Grm. der rohen Substanz entsprechen, lieferten 11,70 Asche, die ebenfalls nahe 4 Milligr. Kupfer enthielt, woraus hervorgeht, daß aller Kupfergehalt des Kaffee's im Satze zurückbleibt und das unter dem Namen Kaffee bekannte Getränk nichts davon enthalte.

Herr Sarzeau berechnet hierauf, daß wenn man den Verbrauch des Kaffee's in Europa, nach der gewöhnlichen Annahme, auf 70 Millionen Kilogramme schätzt, der Boden von Europa dadurch jährlich einen Zuwachs von 560 Kilogrammen Kupfer erhält.

d) Roggen.

1,5 Kilogr. Roggen gab 29,34 Grm. Asche; der Kupfergehalt betrug 7 Milligrm. = $\frac{1}{14285}$ Milligrm. auf 1 Kilogr.

e) Mehl.

Dieselbe Menge feines Mehl gab 7,87 Asche; der

Kupfergehalt war $\equiv 1$ Milligrm. $\equiv 0,666$ Milligrm. auf 1 Kilogrm.

Dieser geringe Kupfergehalt des Mehles scheint zu beweisen, daß dasselbe nur in den Hülzen, welche als Kleien zurückbleiben, enthalten sey. Dieses und der Umstand, daß in dem Kartoffelmehle kein Kupfer entdeckt werden konnte, sprechen dafür, daß das sogenannte Kraftmehl frei von Kupfer sey, und daß das Brod um desto mehr kupferhaltig sey, je gröber das dazu verwandte Mehl war.

Mit Zugrundelegung dieser Resultate hat Herr *Sarzeau* die interessante Berechnung aufgestellt, daß ein Mensch, welcher bei einem täglichen Verbräuche von 600 Grm. Brod 50 Jahre lebt, und demnach während dieser Zeit 10956 Kilogrm. Brod \equiv 9130 Kilogrm. Mehl verzehrt, zugleich mit seinem Brod eine Menge Kupfer genießt, welche dem Gewichte von 6,09 Grm. entspricht.

Diese Berechnung auf die Bevölkerung von Frankreich angewandt, letztere zu 30 Millionen angenommen, giebt für die Menge des in diesem Lande täglich verbrauchten Brodtes die Summe von 18 Millionen Kilogrm. \equiv 15 Millionen Kilogrm. Mehl \equiv 10 Kilogrm. Kupfer. Diese letztere Summe mit 365 multiplicirt giebt eine Summe von 3650 Kilogrm. für diejenige Menge von Kupfer, welche in einem Jahre von der Bevölkerung Frankreichs genossen wird.

Dieser Berechnung hat Herr *Sarzeau* eine zweite, nicht minder interessante, angereiht, nämlich die Berechnung der Menge von Kupfer, welche den vorhergehenden Resultaten zufolge, jährlich dem Boden durch den Roggen entzogen wird. Sie beträgt, wenn man

die Menge des zur Beköstigung Frankreichs nöthigen Korns zu 17000300 Millionen Kilogr. anschlägt, 84061 Kilogr. 800 Grm. — Ein ungeheures Resultat, welches von dem grossen Reichthume des Bodens an Kupfer und der grossen Zertheilung des letztern zeugt.

Der Verfasser hat ausserdem noch eine grosse Menge von Pflanzen untersucht und in allen Kupfer gefunden; in den nachfolgenden konnte die Menge dieses Metalls nicht bestimmt werden, weil eine zu geringe Menge der Substanzen dem Versuche unterworfen wurde; diese waren: der Thee, die Malamborinde, der Hafer, der Waizen, der Mais und der Reis. Der Verfasser ist der Meinung, dass sich das Kupfer im Zustand einer phosphorsauren Verbindung in den Pflanzen befinde.

Kupfergehalt des Blutes.

Nachdem sich Herr Sarzeau durch die vorhergehenden Resultate von der Gegenwart des Kupfers in den gebräuchlichsten vegetabilischen Nahrungsmitteln überzeugt hatte, so suchte er auch zu erforschen, ob dieses Metall in das Blut übergehe, und unterwarf zu diesem Behuf eine gewisse Menge Ochsenblut derselben Untersuchung.

4286 Grm. von diesem Blute hinterliessen nach dem Eindampfen bis zur Trockene 799 Grm. trockener, brüchiger Masse, welche 26,73 Grm. alkalischer Asche lieferten. Wasser nahm 20,28 Grm. daraus auf; diese Auflösung enthielt kein Kupfer. Der in Wasser unlösliche Rückstand betrug nach der Calcination 4,65 und wurde von der Salpetersäure vollständig aufgelöst. Die mit Ammoniak gefällte Lösung lieferte,

nach der angegebenen Weise behandelt, 3 Millgrm. Kupfer; dieses war indessen nicht die ganze Menge, denn die blaue Flamme, welche während der Calcination des Cyanürs den Tiegel umgab, zeigte deutlich, daß ein Theil des Kupfers, zugleich mit den zurückgehaltenen Ammoniaksalzen verflüchtigt werde.

Diese Versuche des Herrn Sarzeau zeigen nun allerdings, daß die Kupfermenge, welche natürlicherweise im Brodte enthalten seyn kann, bei weitem geringer ist, als diejenige, welche nach Hrn. Jacquemyns Urtheile bei Befolgung seines Verfahrens entdeckt werden kann. Denn diese beträgt nach ihm auf 1 Pfund Brod 1 Gran des schwefelsauren Salzes, während die Menge dieses Metalls, welche das Brod, zufolge der obigen Untersuchung, *a priori* enthalten kann, in derselben Menge nur 0,203 Milligrm. = 0,0050 Gran pr. Med. Gew. = 0,0200 Gran des schwefelsauren Salzes beträgt. Diese Menge kann aber, durch Verwendung von größerem Mehle zur Bereitung des Brodtes, bis auf das 4—5fache vermehrt werden, so daß es sich hierdurch wohl ereignen könnte, daß, wenn die Untersuchung des fraglichen Brodtes vielleicht mit größeren Mengen und von einem sehr genauen und geübten Experimentator ausgeführt wird, die Resultate der Analyse die Gegenwart von Kupfer darthun, ohne daß dasselbe irgend einer Verfälschung seinen Ursprung verdankt. In jedem Falle verdienen selbst in dieser Beziehung die eben beschriebenen, auch an und für sich interessanten, Untersuchungen Berücksichtigung; und man wird sich mithin bei Prüfung des Brodtes auf Kupfer nicht bloß mit der qualitativen Nachweisung befriedigen dür-

fen, sondern auch die Quantität desselben anzumitteln haben.

5. *Ueber einige Erscheinungen bei Fällung der Eisensalze durch neutrale kohlensaure Salze,*

von

*E. Soubeiran**).

Das Princip, daß zwei auflösliche Salze durch ihre wechselseitige Zersetzung zur Entstehung zweier neuen Salzen vom nämlichen Sättigungsgrad Anlaß geben, umfaßt in seiner Allgemeinheit den größten Theil der hierher gehörigen Reactionen. Doch giebt es manche Fälle, wo die Erscheinungen anders von Statten gehen, ohne daß es möglich ist, in jedem Falle die wahre Ursache dieser Abweichung von der allgemeinen Regel anzugeben. Die kohlensauren Alkalien gewähren in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse, indem sie oft Niederschläge geben, welche keinen Antheil Kohlensäure zurückhalten, oder dem kohlensauren Salze, das ihre Bildung bewirkt hat, nicht proportional zusammengesetzt sind. Man erklärt sich die Schwierigkeit, welche sich der Vereinigung der Kohlensäure mit den negativsten Oxyden entgegensetzt, durch die häufig für uns Statt findende Unmöglichkeit, Verbindungen, welche blos auf schwachen Verwandtschaften beruhen, zu Stande zu bringen; manchmal dagegen läßt sich keine Ursach angeben, warum die vollständige oder partielle Verbindung der Kohlensäure

*) Uebersetzt aus dem *Journ. de Pharm.* 1830. Sept. S. 525—535 von *G. Th. Fechner*. — Eine kurze Notiz von dieser Arbeit wurde bereits im vorigen Hefte S. 264 gegeben.

D. H.

mit den Basen nicht erfolgt. Die Bildung von Doppelsalzen ist eine der Umstände, welche in das allgemeine System der Zersetzungen dieser Art modificirend eingreifen.

Die Chemiker haben gefunden, daß eine ziemlich große Anzahl basischer Oxyde aus ihren Salzauflösungen durch die neutralen kohlensauren Salze*) von Kali und Natron, als Salze von gleichem Sättigungszustande mit ihrem Fällungsmittel, niedergeschlagen werden: so Kalk, Baryt, Strontian, Bittererde, Glycinerde, Manganoxydul, Bleioxyd, Silberoxyd, Uranoxyd und sehr wahrscheinlich Zirkonerde.

Das Zinkoxyd, das Kupferoxyd und die Magnesia werden als basisch kohlensaure Verbindungen niedergeschlagen.

Die Salze von Thonerde, von Zinnoxydul und Zinnoxyd werden durch die kohlensauren Alkalien zwar zersetzt, allein die Kohlensäure entwickelt sich mit Aufbrausen und das Oxyd fällt im Hydratzustande nieder. Die nämliche Erscheinung tritt mit den sehr negativen Oxyden von Gold, Platin, Chrom und wahrscheinlich auch mit denen von Titan, Tellur und den Platinerzmetallen ein**).

Zur Vervollständigung der Geschichte dieser Zersetzungen blieben noch die Erscheinungen zu untersu-

*) Unter neutralen kohlensauren Salzen sind hier die jetzt gewöhnlich *einfach*-kohlensaure Salze genannten, zu verstehen. F.

**) Auch bei Fällung der Ceroxydulsalze mit kohlensauren Alkalien fängt der Niederschlag nach einiger Zeit an, mit einem langsamen Aufbrausen, kohlensaures Gas auszuscheiden (*Berzelius's Lehrb. d. Chem. II. 704*). F.

chen übrig, welche bei Fällung der Eisen-, Quecksilber-, Wismuth-, Antimon- und selbst der Thonerde-Salze — die in der That erst noch sehr unvollständig in diesem Bezug untersucht sind — eintreten. Wenn die Thonerde sich zum Theil im Alaun wieder auflöst, so kann dieser seinerseits durch einen Ueberschuß von Thonerde in eine dreifache feste Verbindung verwandelt werden. Gegenwärtig werde ich mich jedoch blos mit der Fällung der Eisensalze beschäftigen.

Von der Fällung der Eisensalze.

Es ist bekannt, daß beim Eingießen eines neutralen kohlensauren Alkali's in die Auflösung eines Eisenoxydulsalzes ein weißer Niederschlag von kohlensaurem Oxydul entsteht, dessen Sättigungszustand dem, der zur Fällung angewandten, kohlensauren Alkalisalzes entspricht. Diese Verbindung ändert in Kurzem ihre Beschaffenheit, indem sie successiv in Grün und Rothbraun übergeht. In diesem Zustande war sie bei den alten Chemikern unter dem Namen *Crocus martis aperitivus* (eröffnender Eisensafran) bekannt.

Die chemische Beschaffenheit dieses Körpers ist noch ziemlich ungewiß. In der *Chimie du fer* wird er für eine Doppelverbindung von kohlensaurem Eisenoxydul und Oxyd, welche bei der Calcination magnetisches Eisenoxyd liefert, erklärt. *Rouëlle* hat die Gegenwart von Kohlensäure darin erkannt, und *Fourcroy* kündigte an, er lasse im Feuer schwarzes Eisenoxyd zurück. *Robiquet* indess hat die Meinung ausgesprochen, welche sich auch im *Thénard'schen* Werke dargelegt findet, er sey nur ein einfaches Eisenoxydhydrat. Da ich jedoch nie einen Eisensafran finden

könnte, der nicht mit Säuren aufbrauste, überdies mir keine analytische Arbeit über diese Verbindung bekannt war, so unternahm es ich selbst, an eine solche zu gehen.

Ich bereitete Eisensafran auf die gewöhnliche Weise. Der gut gewaschene und in dünnen Schichten ausgebreitete Niederschlag wurde in einen feuchten Keller gebracht, in welchem er 3 Monate lang blieb, während dieser Zeit er zu oft wiederholten Malen befeuchtet und umgerührt wurde, um die Einwirkung der atmosphärischen Luft möglichst zu befördern.

Der so bereitete Eisensafran brauste lebhaft mit Säuren auf und gab bei der Destillation Wasser und Kohlensäure mit Hinterlassung eines rothbraunen Eisenoxydes.

Um denselben auf die Gegenwart von Eisenoxydul zu prüfen, löste ich eine gewisse Quantität des Saffrans in concentrirter Salzsäure auf. Die Auflösung wurde mit, von Luft befreitem, Wasser in eine, mit eingeschnitztem Stöpsel verschlossene, Flasche gebracht, so daß diese ganz davon angefüllt wurde. Darauf ward Ammoniak tropfenweise zugesetzt und vor jedem Zusatz einer neuen Quantität Alkali die Aufhellung der Flüssigkeit abgewartet, um die verschiedenen Nüancen des Niederschlages in den verschiedenen Epochen der Fällung unterscheiden zu können. Er zeigte sich jedoch bis zu Ende der Fällung von der dem Eisenoxyde eigenthümlichen rothen Farbe.

Bei einem andern Versuche goß ich rothes Cyan-Eisen-Kalium in die mit Wasser verdünnte salzsaure Auflösung des Eisensafrans. Es entstand nicht das geringste Theilchen Berlinerblau. Endlich mengte ich

in einer wohl verstopften und ganz gefüllten Flasche eine Auflösung von Chlorgold mit einer frischen Auflösung von Eisensafran. Es setzte sich nicht die geringste Spur metallischen Goldes ab.

Diese Resultate setzen außer Zweifel, daß der Eisensafran kein Eisenoxydul enthält.

0,5 Grammen Eisensafran, im trockenen leeren Raume getrocknet, hinterließen nach Erhitzung bis zum Rothglühen 0,357 Grammen Eisenoxyd. Eine gleiche Quantität, welche so erhitzt wurde, daß das Wasser in einer Röhre voll Chlorcalcium aufgefangen werden konnte, gab 0,100 Grm. desselben.

1 Grm. Eisensafran wurde in der Kälte durch Salzsäure, welche mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Wasser verdünnt war, zersetzt und das Gas in dem Apparate von Gay-Lussac und Liebig aufgefangen. Sein Volumen betrug, nach Anbringung aller Correctionen, 0,042 Litres, welche 0,088 Grm. Kohlensäure entsprechen.

Es hatte sich mithin folgende Zusammensetzung des Eisensafrans ergeben:

Eisenoxyd	71,4	=	Sauerstoff	21,64	—	3,64
Wasser	20,0	=	—	17,78	—	3
Kohlensäure	8,8	=	—	6,05	—	1
	<hr/>					
	99,7.					

Alles Wasser ist nothwendig mit einem Theile des Eisenoxydes zu dem Hydrate FeAq^3 verbunden. Der übrige Theil des Oxydes bildet mit der Kohlensäure eine Verbindung, in welche der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoffe der Säure nach dem Versuche wie 0,64:1 verhält. Wenn diese Verbindung das basische kohlensaure Salz ist, welches durch Oxydation des Eisenoxyduls ohne Abscheidung von Kohlensäure entstehen müßte, so würde das Verhältniß

seyn müssen 0,75 : 1, welches dem Resultate der Analyse hinlänglich nahe kommt, um als gültig angesehen werden zu können. Ich glaube nicht, daß diese kohlensaure Verbindung einen wesentlichen Bestandtheil des Eisensafrans ausmacht. Sie bildet sich in dem Maße, als das Eisenoxydul Sauerstoff anzieht und wird langsam durch die fortgesetzte Einwirkung der feuchten Luft zersetzt. Das Verhältniß, in welchem sie sich fand, erlaubt nicht, sie in chemischer Verbindung mit dem Hydrate anzunehmen; unstreitig ist sie ein zufälliger Gemengtheil, der durch ein längeres Aussetzen an die Luft zerstört worden seyn würde.

Begreiflich wird auch, abgesehen von diesem Umstande, die Zusammensetzung des Eisensafrans sehr veränderlich seyn müssen. Es kann kohlensaures Oxydul darin zurückbleiben, und zwar um so mehr davon, je schneller das Präparat getrocknet worden ist. Hieraus erklärt sich, wie *Fourcroy* schwarzes Oxyd daraus hat erhalten und wie man dasselbe als ein neutrales kohlensaures Doppelsalz von Oxyd und Oxydul hat betrachten können.

Gießt man in kleinen Antheilen eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron in eine Auflösung von rothem schwefelsauren Eisenoxyd, so erfolgt bei den ersten Zusätzen von Flüssigkeit ein Niederschlag, der durch Schütteln verschwindet, während zugleich einige seltene Blasen von Kohlensäure erscheinen. Ein wenig später sieht man den Niederschlag, der sich an der Oberfläche vereinigt hat, und sich von da aus ganz deutlich ohne Gasentwicklung erzeugt, sich mit Gasblasen erfüllen, welche allmählig zunehmen und zuletzt

ein sehr lebhaftes Aufbrausen hervorbringen; ist der Niederschlag noch in keinem beträchtlichen Verhältnisse vorhanden, so löst er sich gänzlich auf und die Flüssigkeit nimmt eine viel dunklere Färbung an. In einem gewissen Zeitpuncte hört der Niederschlag auf, sich aufzulösen. Filtrirt man jetzt, so trübt sich die (filtrirte) Flüssigkeit in Kurzem, indem sie ein ockerartiges Pulver von hellgelblicher Ziegelfarbe (*d'une couleur jaunâtre de brique claire*) fallen läßt. Derselbe Erfolg tritt viel schneller ein, wenn man die Flüssigkeit erhitzt. Ein Ueberschuß von kohlensaurem Alkali hat immer den Erfolg, einen röthlichbraunen Niederschlag abzuscheiden.

Die Folgerungen, welche unmittelbar aus diesem Versuche hervorgehen, sind:

1) Durch doppelte Zersetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes mit einem kohlensauren Alkali entsteht ein neutrales kohlensaures Eisenoxyd, welches sich fast sofort zersetzt, sey es, wegen der schwachen Verwandtschaft, welche die Säure zur Base hat, oder auch vermöge Einwirkung der Flüssigkeit, in welcher es sich gebildet hat; 2) es entsteht ein basisches Doppelsalz; denn da alle (einfachen) basischen schwefelsauren Salze für sich allein unauflöslich sind, so kann dasjenige, welches sich bei der Auflösung des Eisenoxydes gebildet hat, nur vermöge eines solchen Verbindungszustandes aufgelöst erhalten werden.

Um die Erscheinungen zu untersuchen, welche aus der Auflösung des Eisenoxydes hervorgehen, habe ich die Fällung einige Augenblicke, bevor der Niederschlag sich aufzulösen aufhörte, unterbrochen und in die Flüssigkeit einen großen Ueberschuß von Alkohol

gegossen. Dieser löste den Ueberschuß unzersetzten rothen schwefelsauren Eisenoxydes auf und schied zugleich eine hellröthlichgelbe Salzmasse ab. Diese Masse wurde mit Alkohol gewaschen und einer aufmerksamen Untersuchung unterworfen.

Sie ist auflöslich in Wasser, welches eine dunkelbraunrothe Farbe davon annimmt. Ihre Bestandtheile haben so wenig Zusammenhalt, daß das Trocknen hinreicht, das basisch schwefelsaure Salz zum großen Theile daraus abzuscheiden. Auch muß man, um eine vollständige Auflösung zu erhalten, die Salzmasse, nach Auspressen des sie befeuchtenden Alkohols, nehmen, bevor sie noch vollkommen ausgetrocknet worden ist. Nach ziemlich kurzer Zeit trübt sich die Auflösung und setzt einen Niederschlag von heller Ockerfarbe ab. Durch Sieden nimmt dieser Niederschlag zu und die Flüssigkeit wird zum großen Theil entfärbt. Indefs hält sie noch viel Eisen zurück; verdampft man sie zur Trockniß, so erscheint eine neue Quantität unauflöslicher Materie, und jede nachfolgende Auflösung und Abdampfung befreit das schwefelsaure Alkali von einer neuen Quantität Eisensalz, ohne doch dieses gänzlich zu entfernen. Diese Erscheinung läßt sich durch die Löslichkeit des basisch schwefelsauren Eisens in schwefelsaurem Kali erklären. Wir werden später sehen, daß die Gegenwart eines Theils von neutralem schwefelsauren Eisenoxyde ebenfalls dazu beiträgt. Ich habe das Verhältniß der Bestandtheile des alkoholischen Niederschlages durch die Analyse bestimmt.

0,5 Gramme dieser Verbindung verloren durch

lange fortgesetzte mäßige Erhitzung mittelst einer Weingeistlampe 0,12 Gramme.

1,0 Gramme desselben Körpers lieferten, in Salzsäure aufgelöst und durch Chlorbaryum gefällt, 1,08 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,37 Grm. Schwefelsäure entsprechend.

1,0 Gramme des nämlichen Salzes in Wasser gerührt, nach Zusatz eines Ueberschusses Ammoniak zur Trockniß verdampft und wieder im Wasser aufgenommen, lieferte in der Flüssigkeit 0,21 Grm. schwefelsaures Kali, während das calcinirte Eisenoxyd 0,266 Gramme wog.

Es erhellet aus vorstehenden Versuchen, daß der alkoholische Niederschlag bestand aus:

Kali	„	„	113	=	Sauerstoff	0,019
Schwefelsäure	97	=	—			0,058
Schwefelsäure	283	=	—			0,163
Eisenoxyd	267	=	—			0,091
Wasser	„	240				
<hr/>						
1000.						

Ich ziehe aus dieser Analyse die Folgerung, daß dreimal so viel Schwefelsäure mit dem Eisen, als mit dem Kali in Verbindung ist, und da alle Säure ursprünglich durch das Eisenoxyd gesättigt war, so wurde auf 1 MG. Säure, welches sich mit dem Kali verbunden hat, $\frac{1}{3}$ MG. Oxyd erst abgeschieden, dann von der Flüssigkeit wieder aufgelöst. Theoretisch müßte der Niederschlag bestehen aus:

1 MG. Kali	„	115	=	Sauerstoff	1
1 — Schwefelsäure	98	=	—		3
$1\frac{1}{3}$ — Eisenoxyd	255	=	—		4
3 — Schwefelsäure	292	=	—		9
Wasser	„	240			

Die Vergleichung dieser Zahlen mit denen, wel-

che durch die Analyse gefunden worden sind, macht es unzweifelhaft, daß der alkoholische Niederschlag das Gemeng eines neutralen schwefelsauren Doppelsalzes von Kali und Eisen mit einem andern schwefelsauren Doppelsalze war, wovon basisches schwefelsaures Eisen einer der Bestandtheile ist. Die erste Wirkung der Zersetzung des Salzes durch das kohlensaure Alkali war die Bildung eines dem Alaun entsprechenden Doppelsalzes, welches sich in eine basische Verbindung verwandelt, indem es das Eisenoxyd auf dieselbe Weise auflöst, als der Alaun die Thonerde auflöst, um sich in kubischen Alaun zu verwandeln. Die Umwandlung ist indeß unvollständig, weil das Eisenoxyd nicht in hinreichender Menge vorhanden ist.

Dieses basische Salz nun, welches noch leichter zersetzbar als der mit Thonerde geschwängerte Alaun ist, läßt durch freiwillige Veränderung oder unter dem Einfluß der Hitze ein hellröthlichgelbes Pulver zurück. Dieses wurde der Analyse unterworfen: 1) durch gelinde Erhitzung mittelst einer Weingeistlampe zur Verjagung des Wassers; 2) durch Calcination bis zum lebhaften Rothglühen zur Austreibung der Säure. Der Versuch gab:

Wasser	„	190	=	Sauerstoff	16,89
Schwefelsäure		255	=	—	15,26
Eisenoxyd		555	=	—	17,01

Ein anderer Versuch gab:

Wasser	„	190	=	Sauerstoff	16,89
Schwefelsäure		260	=	—	15,56
Eisenoxyd		550	=	—	16,86

Der analysirte Niederschlag ist sonach ein basisches schwefelsaures Salz, in welchem Basis, Säure

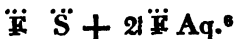
und Wasser ein gleiches Verhältniß Sauerstoff enthalten, und seine Formel ist:



Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn der durch das kohlensaure Kali in dem schwefelsauren Eisenoxyde gebildete Niederschlag sich auflösen aufhört, ist ein anderes basisches schwefelsaures Salz von verschiedener Zusammensetzung. Es lieferte bei der Analyse:

Eisenoxyd	„ „	59 — 59
Wasser	„ „ „	29 — 30
Schwefelsäure	„ „	12 — 11.

Das Eisenoxyd enthält 3mal so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure und das Wasser 4mal so viel. Die Zusammensetzung dieses Salzes scheint durch 1 MG. drittel-schwefelsaures Eisenoxyd und 2 MG. Eisenoxydhydrat von 6 At. *) Wassergehalt repräsentirt werden zu müssen:



Das in seine Zusammensetzung eingehende Oxydhydrat enthält mehr Wasser, als das isolirte Hydrat, wie man davon auch andere Beispiele in der weissen Magnesia und dem Hydrocarbonate vom Zinke hat.

Nach Allem also erhellet, daß, wenn das neutrale schwefelsaure Eisen durch kohlensaures Kali oder Natron zersetzt wird, die ersten Erscheinungen dem allgemeinen Gesetze der Salzzersetzungen conform sind; in dem Maße aber, als sich das schwefelsaure Alkali

*) Hier und nachher noch einmal steht im Original *hydrate de peroxide à 3 atomes d'eau*; es ergibt sich aber sowohl aus der Analyse, als aus der Formel, daß statt 3 atomes stehen muß 6 atomes. R

bildet, verbindet es sich mit dem neutralen schwefelsauren Eisen zu einem Doppelsalze, welches dem Alaun analog zusammengesetzt ist. Dieses Doppelsalz löst das kohlensaure Eisen mit Entbindung von Kohlensäure wieder auf, und diese Wirkung geht fort, bis kein freies schwefelsaures Eisenoxyd mehr übrig ist. Jetzt geht die Wirkung des kohlensauren Alkali's auf das Doppelsalz, und das Eisen wird als ein basisches Salz gefällt, welches aus 1 At. drittel-schwefelsauren Eisenoxyds und 2 At. Eisenoxydhydrats von 6 At. Wassergehalt besteht.

Das in Auflösung gehaltene basische schwefelsaure Doppelsalz ist sehr wohl auflöslich in Wasser, ist aber ausnehmend leicht veränderlich und setzt freiwillig schwefelsaures Eisenoxyd mit 3 Atomen Wasser ab. Es scheint mir sehr wahrscheinlich, daß das auflösliche basisch schwefelsaure Doppelsalz aus der Verbindung des letzteren Salzes mit dem schwefelsauren Kali hervorgeht.

Analoge Erscheinungen treten bei Bildung der, unter den alten Aerzten so berühmten, alkalischen Eisentinctur von Stahl ein. Man goß eine Auflösung *fixen Alkali's* in eine möglichst gesättigte Lösung von salpetersaurem Eisen. Zuerst fiel ein röthliches Coagulum nieder, welches sich durch Schütteln auflöste, dann wurde Alkali zugesetzt, bis das Coagulum aufhörte sich aufzulösen. Diese Flüssigkeit setzte nach dem Filtriren freiwillig eine große Quantität eines sehr feinen Eisensafrans ab.

Aus den in dieser Abhandlung angeführten Versuchen gehen folgende Resultate hervor:

1) Bei Zersetzung der Eisenoxydsalze durch neu-

trale kohlensaure Alkalien entsteht zuerst ein ebenfalls neutrales kohlensaures Eisenoxyd. Letzteres Salz wird bald zerstört, indem sich ein Doppelsalz bildet, bestehend aus neutralem schwefelsauren Alkali und basischem schwefelsauren Eisenoxyd; dieses neue Salz zersetzt sich leicht in ein, bis auf diesen Tag unbekanntes, schwefelsaures Eisenoxyd, welches 3mal so viel Basis, als das neutrale Salz enthält; ein schwacher Ueberschuß von Alkali fällt eine andere basische Verbindung, deren Existenz von den Chemikern bisher noch nicht angeführt worden war, und welche ein wahres Doppelsalz ist, bestehend aus drittel-schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat.

2) Der eröffnende Eisensafran ist Eisenoxydhydrat mit 3 Atomen Wasser, gemengt mit veränderlichen und zufälligen Quantitäten von anderthalb basischem kohlensauren Eisenoxyd und manchmal von neutralem kohlensauren Oxydul.

6. *Mittel, das Wismuth stets schön krystallisirt zu erhalten,*

von

Quesneville d. Sohn,
Eleven der Pharmacie*).

In allen Lehrbüchern der Physik wird mit Recht das Wismuth als vorzugsweises Beispiel der Krystallisationsfähigkeit der Metalle angeführt. Indess obwohl der hierüber anzustellende Versuch sehr einfach ist, insofern es sich bloß darum handelt, das Metall zu schmelzen und nach Verlauf einer gewissen Zeit zu de-

*) Aus dem *Journ. de Pharm.* 1830. Septbr. 8. 554—555 übersetzt von G. Th. Fechner.

centiren, so hält es doch ziemlich schwer, stets schöne Krystallisationen zu erhalten. Da ich zu einem constanten Resultate gekommen bin, so daß ich mit größter Leichtigkeit 30 bis 40 Krystallisationen, eine immer schöner als die andere, zu erhalten im Stande bin, so glaubte ich, daß es Manchem angenehm seyn würde, meine Verfahrungsweise kennen zu lernen.

Man schmelze in einem Tiegel eine gewisse Quantität Wismuth und setze von Zeit zu Zeit einige Stücken Salpeter zu, indem man dabei umrührt und eine zur Zersetzung des Salpeters hinreichende Hitze giebt. Führt man solchergestalt mehrere Stunden mit der Erhitzung unter successivem Salpeterzusatz fort, so wird man zu einem Punct gelangen, wo ein wenig des Metalles an der Luft geschüttelt, prächtige grüne oder goldgelbe Farben darbieten und diese beim Erkalten behalten wird. Wenn dagegen das Metall bloß rosenrothe, violette oder indigblaue Farben zeigte und erkaltet bloß eine weiße Masse, ohne allen farbigen Reflex, darböte, so könnte man sicher sagen, daß die Krystallisation nicht erfolgen würde. Ist man nun zu dem Zeitpunct gelangt, wo sich das Metall unter den erforderlichen Bedingungen findet, so gieße man es in einen zuvor erhitzten Röstscherben, und, damit der langsamer erkaltende Grund des Metallbades Zeit behalte, eher als die Oberfläche zu erstarren, trage man Sorge, diese durch eine erhitzte Schaufel (*pelle*) heiß zu erhalten, oder auch sie bloß zu bedecken; denn wenn anderseits das Erkalten zu langsam vor sich geht, so krystallisirt das Wismuth Schicht für Schicht und bietet dann keine regelmäßige Formen dar; es ist sogar nöthig, daß die Erkaltung etwas rasch geschehe. Ist endlich die obere

Kruste gebildet, so durchbohre man sie mit einer glühenden Kohle, welches Mittel dem, die Krystallisation oft störenden, Durchstoßen bei Weitem vorzuziehen ist, und decantire in dem Tiegel. Nach Verlauf von ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde zerschlage man vollends die Kruste, wo man dann im Innern eine prächtige, und zwar um so gelungenere, Krystallisation finden wird, je genauer man sich an die obige Vorschrift gehalten hat.

Im Verfolge dieser Manipulationen habe ich Gelegenheit gehabt, nicht unmerkwürdige Beobachtungen über die Krystallisation der Metalle und namentlich des Wismuths zu machen. Da ich dieselben jedoch noch nicht beendigt habe, so halte ich es für zweckmäßiger, sie zum Gegenstand einer künftigen Abhandlung zu machen.

Correspondenz-Nachrichten und andere vermischte Notizen.

1. Ueber Mikroskope,

von

Heinrich Schwabe in Dessau*).

In einer Anmerkung zu S. 64 im vorliegenden Bande des Jahrb. wird gesagt, daß *März* mehrere achromatische Objective zusammensetzt, um eine stärkere Vergrößerung zu erreichen; allein dasjenige zusammengesetzte Objective, welches mir *März* zu meinem *Fraunhofer'schen* Mikroskop gemacht hat, besteht nur aus einer einzigen achromatischen Linse und aus drei einfachen nicht achromatischen. Dieses Objectiv zeigt

*) Aus einem Briefe an den Herausgeber vom 23. Septbr. 1830.

die beweglichen Molecüle in Gummi-Gutt-Auflösung schon mit dem einfachen Oculare bei einer 23409maligen Vergrößerung sehr augenfällig; allein dieselbe Erscheinung ist auch schon mit dem stärksten einfachen achromatischen Objectiv und dem doppelten Oculare bei einer 12100maligen Vergrößerung wahrzunehmen. Diese letzte Vergrößerung ist aber zur Beobachtung der beweglichen Molecüle in einem Tropfen Milchsaft von *Euphorbia Peplus* mit einem Tropfen Wasser gemischt, nicht hinreichend, sondern ich muß hierzu das zusammengesetzte Objectiv, am besten mit dem doppelten Oculare, bei einer 50625maligen Vergrößerung anwenden. Englische Instrumente, von *Ramsden*, *Harris*, *Berge*, zeigten diese Wolfsmilch-Molecüle gar nicht, und ein neues von *Wollaston*, obgleich von stärkerer Vergrößerung als mein *Fraunhofer*'sches, gab ein so dunkles und unsicheres Bild, daß man diese Molecüle nicht mit Deutlichkeit bemerken und mit Gewißheit sich bewegen sehen konnte.

Das innere Beschlagen der achromatischen Objective rührt durchaus nicht vom Kitt her, denn meine sämtlichen Objective waren beschlagen und haben keinen Kitt; die Feuchtigkeit ist Wasser und belegt bei schnellem Temperatur-Wechsel die innere Seite des Kronglases, während das Flintglas trocken bleibt. Zur Erhaltung der Instrumente ist ein schnelles Reinigen durch Spiritus nöthig, indem die Fassung des Objectivs aufgerieben und der Blenddeckel abgenommen wird, worauf die beiden Linsen herausgenommen werden können.

2. Einige spezifische Gewichte,

bestimmt vom

Dr. A. Breithaupt.

Verglasete harte Borsäure = 1,750.

Verglasete harte Phosphorsäure = 2,387.

Das von *Lampadius* dargestellte, metallisch glänzende und schwärzlich bleigraue Schwefelarsen = 4,479.

Aus Goldschwefel dargestelltes, reines, metallisches Antimon = 6,6101.

Hexagonaler Magnesin (*Nativ Magnesia, Bruce*) in reinen dicken Blättchen aus Hoboken = 2,435.

Klinoklas oder Strahlerz = 4,349.

Ein kleiner Dioptas - Krystall = 3,310.

Witherit in Bröckchen = 4,243,

Pleuroklas (*Wagnerit*) = 3,129.

Pinit von St. Pardoux, ein Krystall = 2,770;

ein anderer desgl. = 2,772.

Edler Serpentin aus einer römischen Antike = 2,496;

desgl. von Schemnitz in Ungarn, ölgrün = 2,539;

desgl. von Waldheim in Sachsen, schwärzlichgrün = 2,568;

desgl. aus Piemont, schön pistaziengrün = 2,570.

Spreustein aus Norwegen, blafsroth = 2,288;

desgl. grauer = 2,299.

Chabasit aus der Gegend von Leitmeritz = 2,094.

Thulit = 3,124.

Freiberg im September 1830.

3. *Vermischte chemische Notizen*

vom

Professor *Hünefeld* in Greifswalde.

1. *Einige Bemerkungen über die durch Strontiansalz geröthete Spiritusflamme.*

Die schöne rothe Flamme des Strontianchlorid enthaltenden Weingeists zeigt sich am besten am Asbest. Man taucht diesen in die Solution, und läßt ihn abbrennen, wobei dann die Reaction des Strontians rein und intensiv erscheint, und, bei geübtem Auge, von der Wirkung des Kalksalzes unterschieden werden kann. Es kann auch aus einigen Fäden guten, biegsamen Asbests eine kleine Spirituslampe gebildet werden, (die weißbläulich brennt, sehr wenig Spiritus consumirt und einen beständigen Docht darbietet) und ein Tropfen der Spirituslösung darauf gebracht werden. Hinsichtlich der besten Darstellung der Reaction des Strontians in der Flamme, steht die Kohle dem Asbest am nächsten, dann der gewöhnliche Docht, und dann andere poröse Körper. Der mit Strontian haltigem Spiritus benetzte Glasstab giebt oft nur eine blaue Flamme; damit benetztes Eisen, Zink u. a. M. geben fast gar kein Roth. Der strontianhaltige Weingeist, in eisernen oder porcellanen Schalen verbrennend, giebt oft kein Roth, wenn die Flamme ruhig brennt, und nur erst bei stärkerem Erhitzen oder starkem Bewegen. In sehr tiefen irdenen oder metallenen Gefäßen verbrennend, erscheint meist nur ein ganz unmerkliches Roth, selbst beim Schütteln und starkem Bewegen. Die Flamme des Kalkchlorid enthaltenden Spiritus ist übrigens auch am Asbest merklicher als sonst, doch weniger intensiv als die des Strontians.

Das Strontianchlorid färbt die Flamme des Schwefels nicht roth; ich konnte wenigstens bei wiederholten Versuchen keine Veränderung an der Flamme bemerken. Wird Strontianchlorid, zwischen eine Pincette gefasst, in die Flamme eines Talg- oder Oellichts gehalten: so entsteht, wie bekannt, die schöne rothe Färbung; diese hört aber auf, sobald sich Kohle abgelagert hat. Wird das mit Kohle bedeckte Salz auf die Löthrohrkohle gelegt, und darauf geblasen: so entsteht kein Roth; so auch nicht, wenn das mit Kohle belegte Strontiansalz, auf Asbest gelegt, mit der Löthrohrflamme behandelt wird; doch kommt das Roth zum Vorschein, wenn man die Probe dem Dochte ganz nahe bringt. Wird die geschmolzene Masse (auf einem Platindrahte befestigt) mit Salpetersäure benetzt, so kommt das Roth wieder, und die Flamme färbt sich zugleich schwach grünlich (s. den folgenden Aufsatz). Wird das Strontianchlorid in den blauen und beinahe unsichtbaren Lichtgürtel gehalten, so entsteht Roth; weiter hinein ist dieses aber kaum bemerkbar. Mit Strontianchlorid-Spiritus benetzter Asbest, im Sauerstoffgas entzündet, brennt ebenfalls mit rother Flamme; die Flammen des Wasserstoff-, des Kohlenwasserstoff-, des ölbildenden Kohlenwasserstoffgases werden durch Strontiansalz ebenfalls roth gefärbt; besonders ist erstere intensiv und schön. Dabei findet der Umstand Statt, daß die Flammen-Röthe aufhört, sobald das Salz in der Flamme vollkommen trocken, und zum Theil geschmolzen worden, aber wieder zum Vorschein kommt, sobald es mit Wasser benetzt wird.

Daß der Asbest die Reaction des Strontians in der Flamme bemerklicher, als sie es sonst ist, macht,

scheint mit daher zu rühren, daß er zur Bildung einer monochromatischen Lampe beiträgt, worin die Strontianflamme intensiver und reiner zum Vorschein kommt, wobei ich mich auf *Brewster's* Beobachtungen (in diesem Jahrb. 1829. H. 7. S. 369.) beziehe. Damit hängt auch zusammen, daß die rothe Flamme besonders schön im Wasserstoffgase zum Vorschein kommt, was, nach der gewöhnlichen Art aus Zink, Schwefelsäure und Wasser bereitet, und in einem stärkeren Strome, ein gelbes Licht darstellt; ferner, daß in der Flamme des Schwefels das Roth des Strontians gar nicht, oder doch vielleicht sehr schwierig erscheint. Auch scheint durch diese Versuche die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß die Färbung der Flamme keine chemische Veränderung des Salzes, namentlich seines basischen Bestandtheils (vgl. *Gmelin's* Lehrb. der Chemie: *Verbrennung*) erfordere, dagegen aber nothwendig einen Körper, dessen Dünste die Salztheilchen aufzunehmen fähig sind, z. B. Weingeist, Wasser.

II. *Die grüne Reaction der Flamme ist kein zuverlässiges Merkmal und kommt mehreren Stoffen zu.*

Es ist bekannt, daß die phosphorsauren Salze, wenn sie mit Schwefelsäure befeuchtet und zwischen den Platinspitzen einer Zange in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht werden, der äußeren Flamme eine grünliche Flamme mittheilen, und daß Hofr. *Fuchs* diese Reaction als Prüfungsmittel jener Salze angegeben hat. So giebt, wie bekannt, auch die Borsäure eine grüne Flamme, und eine ähnliche entsteht, wenn Chlormetalle, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, in die Flamme gebracht werden. Es bedarf aber

nicht das Uebergießens mit Weingeist, um im letztern Fall eine grüne Flamme hervorzubringen, indem schon ein sehr schönes intensives Grün entsteht, wenn man die Weingeist- oder Oellampe gegen einen Strom von Chlorgas leitet, und die Reaction der Kupfersalze ausgezeichnet schön dargestellt wird, wenn sie in die Durchkreuzung dieser Ströme gebracht werden, oder sich das Chlor zu dem Messing der Lampe herunterzieht. Ebenso erhält man auch eine schöne grüne Flamme, obwohl sie schnell vorübergehend und schwach, aber, wie mir es immer erschien, nicht bläulich ist, wenn man salzsaure Salze mit Salpetersäure benetzt, und nun gegen dieselben die Flamme einer Weingeist- oder Oellampe richtet. Um dieses Grün, was nur vom Chlor herrühren kann, in diesem Falle deutlicher wahrzunehmen, darf man nur eine Stange Asbest, oder einen dickeren Platindraht, oder ein Platinblech, oder endlich ein Stück Kohle, nachdem sie in ein salzsaures Salz eingetaucht, und darauf mit Salpetersäure benetzt worden, schnell in den Strom der Flamme bringen, (am besten einer Wachslightflamme) so daß diese von den genannten Trägern etwas zurückprallt, oder auch den auf die angegebene Weise benetzten Asbest auf den Docht der Wachslightflamme entweder aufstauen, oder gegen den Lichtsaum, der Länge desselben parallel, halten: Es erscheint ein schönes, schwaches Grün, was leicht verschwindet, aber sogleich wieder zum Vorschein kommt, wenn man die Probe aufaNeue mit Salpetersäure benetzt. Zu starkes Blasen, oder wenn man die Probe zu sehr nach Außen in die Flamme hält, ist der Reaction hinderlich. Dasselbe erhält man, wenn man ein salzsaures Salz, z. B. Kochsalz,

nachdem es decrepitirt worden, mit Braunstein und Schwefelsäure mengt, und diese Probe auf einem Platindraht, oder am besten auf einer Asbeststange, dem Flammenkegel aussetzt.

Werden salzsaure Salze oder Chloride, so fern sie in der Flamme nicht zerlegt werden, allein derselben ausgesetzt, so scheinen sie zwar in dieser Beziehung indifferent zu seyn, unter gewissen Umständen machen sie aber den gelben Kegel der Löthrohrflamme schöner gelb; namentlich fand letzteres Statt, wenn die Flamme gegen eine Probe gerichtet wurde, die aus einem Gemenge von Kochsalz und Braunstein bestand. Es kann jedoch auch ein schön gelber Kegel erhalten werden, wenn die Flamme gegen einen dicken Platindraht gerichtet wird, der eine besondere Stellung und Entfernung zur Flamme hat, die man bald herausfindet. Wird auf die oben angegebene Weise die Flamme gegen Chlorkalk gerichtet, so entsteht kein Grün, werde er auch auf Asbest, oder Kohle gelegt. Aber auch Salpetersäure, Acidum nitroso-nitricum, so wie salpetersaure Salze und Schwefelsäure, auch viele salpetersaure Salze für sich, z. B. das salpetersaure Silberoxyd, ertheilen der Flamme (namentlich wenn man in die ersten eine Stange Asbest oder einen dicken Platindraht taucht, oder bei den anderen die Probe auf denselben befestigt, und nun schnell den Flammenkegel darauf leitet) ein schwaches Grün, was jedoch ziemlich bläulich ist, wie diese Reaction mehrerer salpetersauren Salze, z. B. des salpetersauren Kalks und Baryts deutlich sichtbar ist, wenn man sie in die Gluth von Kohlen bringt, die von schwarzen Wänden umgeben sind, und der Arbeitsraum dunkel genug ist. Diese Dunkelheit ist

auch den obigen Löthrohrproben am günstigsten. — Alle diese kleinen Versuche wurden mit einem gläsernen Löthrohr angestellt, bei gänzlicher Vermeidung von Kupfer. Es ist bekannt, daß das Salpetergas, mit Wasserstoffgas gemischt und angezündet, und mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff gemengt und entzündet, eine schöne grüne Flamme giebt, und das Salpetergas ist wohl auch nur die Ursache, welche in den angegebenen Fällen die grüne Flamme hervorbrachte. In den mir zu Gebote stehenden literarischen Quellen finde ich nichts von der bemerkten Reaction der Salpetersäure und ihren Salzen angegeben, und ich habe deswegen Veranlassung gefunden, hier etwas davon zu bemerken, obgleich ich nicht glauben kann, daß die meisten Chemiker diese Reaction nicht beobachtet haben sollten. Die durch Salpetergas gefärbte Flamme ist unter gewissen Umständen, die ich nicht näher festzustellen vermag, grünlich, und könnte wohl den Irrthum veranlassen, daß man Spuren von Borsäure oder auch selbst von Kupfer da annimmt, wo sie sich doch nicht befinden*).

*) Wenn man Kupfersalze auf Eisen in dem Cylinder der Glühlampe erhitzt und eine ziemlich hohe Flamme bewirkt, so ist dieselbe grünblau, und enthält zuweilen, besonders, wenn man essigsaures Kupfer anwendet, schöne rothe Streifen, und oben eine rothe Krone.

Literarischer Anhang.

I. Gelehrte Gesellschaften.

Auszüge aus den Verhandlungen der Pariser Akademie.

Nachtrag zur Sitzung am 5. Jul.

Meteorologische Freisaufgabe.

Herr *Arago* trug dieselbe mit folgenden Worten vor:

„Die mehr oder minder geistreichen Erklärungen der Physiker über die Erscheinungen der Hagelbildung lassen noch viel zu wünschen übrig. Die Akademie war der Meinung, daß man diese Frage heutigen Tages mit Erfolg würde studiren können; daß die genauen Kenntnisse, welche man gegenwärtig über die Wärmestrahlung, über die Temperatur der Atmosphäre in verschiedenen Höhen, über die Verdunstungskälte, über die Elektrizität u. s. w. besitzt, vielleicht eine vollständige Lösung dieses wichtigen meteorologischen Problems verschaffen würden. Die Bewerber werden aufgefordert, in die Absichten der Akademie recht scharf einzudringen. Was sie verlangt, ist eine auf positive Erfahrungen, auf Beobachtungen, unter verschiedenartigen Umständen, und wo möglich in den Regionen, wo sich der Hagel bildet, angestellte, gestützte Theorie, welche die Stelle der vagen Wahrnehmungen vertreten könnte, mit denen man bis jetzt sich zu begnügen gezwungen war. Bei Abhandlung der Bildung der Hagelkörner, sowohl hinsichtlich ihrer physischen Constitution, als hinsichtlich der ungemeinen Größe, welche sie bisweilen erlangen, und hinsichtlich der Jahres-, und Tageszeiten, in welchen man sie am häufigsten beobachtet, würde mithin durchaus erfordert werden, daß die aus der angenommenen Theorie hergeleiteten Schlüsse bis zu numerischen Nachweisungen verfolgt werden, möge diese Theorie übrigens bloß die Eigenschaften der Wärme und der Elektrizität zu Hülfe nehmen, oder sich auf neue, aus unbestreitbaren Erfahrungen hergeleitete Eigenschaften stützen.“*)

II. Bücherkunde.

1. *Die Naturlehre nach ihrem gegenwärtigen Zustande, mit Rücksicht auf mathematische Begründung, dargestellt von Andreas Baumgartner.* Supplementband, den mathematischen und experimentellen Theil enthaltend. *Wien 1830 bei J. G. Heubner.*

Dieses ausgezeichnete Lehrbuch erschien in erster Auflage im Jahr 1824 und schon im Jahr 1826 erfolgte die zweite Auflage, welche auch wieder schnell vergriffen war, da nicht bloß in den

*) Vgl. S. 144 des vorliegenden Bandes vom Jahrbuche.

Österreichischen Staaten, sondern auch auf andern deutschen Universitäten (wie z. B. hier in Halle) über dieses Lehrbuch gelesen wird. Der *dritten* im J. 1829 erschienenen Auflage schließt sich ein eben so starker Supplementband an, von welchem gegenwärtig die 2te Lieferung erscheint. Die *erste* Lieferung enthielt *drei* Abschnitte, überschrieben: 1) Abmessungen und Maße der Körper. 2) Gleichgewicht der Kräfte in Körpern. 3) Bewegung. Die *zweite* Lieferung bezieht sich im nun folgenden 4ten Abschnitt auf das *Licht*, im 5ten Abschnitt auf *Wärme* und im 6ten Abschnitt auf *Magnetismus*. Es ist unnöthig zu erinnern, daß dieser Supplementband mit derselben Gründlichkeit ausgeführt sey, wie das frühere Werk; aber dieß wollen wir beifügen, daß es kein einziges neueres Lehrbuch giebt, welches die mathematische Physik auf eine so umfassende Weise zusammenstellt, wie dieß in dem vorliegenden Supplementbände geschehen ist.

2. Die Mineralquellen und das Mineralschlammbad zu Tatenhausen in der Grafschaft Ravensberg; von Rudolph Brandes und Karl Tegeler. Lemgo in der Meyer'schen Hofbuchhandlung 1830 u. 236 S. II in kl. 8. (Mit einem Steindrucke.)

Das *erste* Capitel dieses interessanten Schriftchens handelt von der Entdeckung der Heilquellen zu Tatenhausen und der Entstehung und dem Fortschreiten der daselbst befindlichen Badeanstalten und Anlagen; im *zweiten* wird die Gegend von Tatenhausen in topographischer, historischer, naturhistorischer und medicinischer Hinsicht geschildert; das *dritte*, *vierte* und *fünfte* Cap. enthalten die chemische Untersuchung des Wassers der Trink- und der Badequelle und des Mineralschlammes; im *sechsten* Cap. werden einige sehr interessante allgemeine Bemerkungen über die Mineral- und Schlammquellen zu Tatenhausen beigefügt, und den Beschluß macht eine Schilderung der Heilwirkungen des Wassers und des Schlammes zu Tatenhausen im *siebenten* Capitel. Herr Dr. Tegeler hat vorzüglich den medicinischen und Dr. Brandes (dessen unermüdeten Thätigkeit auch die Hydrologie schon so manche werthvolle Bereicherung verdankt) hat den naturhistorischen und die übrigen Theile dieses lesenswerthen Schriftchens bearbeitet, aus welchem wir an einem andern Orte Gelegenheit nehmen werden, einige interessante Notizen hervorzuheben. Um indeß den Geist desselben wenigstens vorläufig einigermassen zu bezeichnen, finde folgende Stelle aus der Vorrede (S. VII.) hier noch einen Platz; „Bei einer genauen und vorurtheilsfreien Würdigung der Stoffverhältnisse eines Mineralwassers, wenn diese zur Zeit genau bekannt waren, läßt sich erwarten, daß die heilsamen Wirkungen mit der Beschaffenheit der Zusammensetzung eine, in der

meisten Fällen sehr genügende, Uebereinstimmung zeigen werden. Obgleich das Mineralwasser zu Tatenhausen nicht reich an Bestandtheilen ist, so dürfte es doch der Untersuchung desselben, so wie der des Mineralschlamm, gelungen seyn, die ausgezeichneten und durch die Erfahrung bestätigten Heilwirkungen desselben mit ihren Bestandtheilen zum Theil in Einklang sehen zu können.“ Besondere Beachtung verdient die, in diesem Mineralwasser, und namentlich in dem Schlamm, in reichlicher Menge vorkommende, stickstoffhaltige organische Materie, worüber anderwärts ausführlicher die Rede seyn soll. — Die lithographische Zeichnung, welche diesem Schriftchen beigegeben ist, stellt eine Ansicht des Badehauses zu Tatenhausen dar.

3. Uebersicht des Mineral-Systems von August Breithaupt.
 Freiberg bei J. G. Engelhardt 1830. XVI. u. 88 S. in 8.

Des Herrn Verfassers zahlreiche und im hohen Grade werthvolle Arbeiten und Entdeckungen im Gebiete der Mineralogie sind allgemein bekannt und oft schon war das Jahrbuch das Organ ihrer öffentlichen Mittheilung. Die Ueberzeugung, welche sich ihm im Laufe seiner Untersuchungen immer mehr befestigte, daß die Grundlage des mineralogischen Studiums eine wesentliche Veränderung erfahren müsse, und binnen Kurzem erfahren werde, worüber er sich in der sehr lesepwerthen Vorrede des vorliegenden Schriftchens ausführlicher ausspricht, war Veranlassung, daß er mit der neuen Ausgabe seiner vollständigen Charakteristik des Mineralreichs bisher zögerte und den schon begonnenen Druck einer Physiologie der unorganischen Natur wieder aufgab; das Bedürfniß aber bei seinen eigenen Vorlesungen eine neue, wenn auch sehr kurze Uebersicht des Systems zu haben, hat ihn vermocht, die gegenwärtigen Bogen dem Drucke zu übergeben. Indess hat der achtungswerthe Herr Verf. die Absicht, jedes Jahr eine solche Schrift herauszugeben, und darin künftig alle Arten von mineralogischen Neuerungen mit kritischen Bemerkungen zu erläutern. So hofft er im Jahre 1831 einen Jahresbericht über die mineralogischen Erzeugnisse des Jahres 1830 abstellen zu können, und ersucht zu dem Ende alle Mineralogen, welche die Berücksichtigung ihrer Arbeiten in demselben wünschen, um baldige Zusendung ihrer Leistungen. In Einzelheiten dieses Schriftchens einzugehen (dessen Titel genau bezeichnet, was man darin zu suchen hat), erlaubt der Raum dieser Blätter nicht; nur darauf möge noch aufmerksam gemacht werden, daß die beachtenswerthe Vorrede und die darin enthaltenen Winke und Erläuterungen nicht ungelesen bleiben dürfen.

Gegenbemerkung.

Herr Professor *Liebig* in Gießen hat in *Poggendorff's Ann.* Bd. XVIII. S. 861 einige Bemerkungen über meine Analyse der Aepfelsäure (in diesem Jahrb. Bd. XVII. S. 1.) bekannt gemacht. Diese sind mit so augenscheinlicher (mir leicht erklärbarer) Leidenschaft geschrieben, daß ich mich schon darum aller ausführlicher Gegenbemerkungen enthalten muß, obwohl deren eine Menge zu machen wären. Nur eine Behauptung kann ich nicht unbeantwortet lassen. Herr *Liebig* schließt aus einer Stelle meiner Abhandlung, ich habe die gewöhnliche Reduction des Gas-Volums auf 0° u. 28'' B. versäumt. — Ich bediente mich bei jener Untersuchung des Apparates von *Gay-Lussac* zur Zersetzung des Knallsilbers. Nachdem ich die Art, wie das kohlensaure Gas gesammelt wurde, angegeben hatte, bemerkte ich: „Correctionen der Temperatur und des Barometerstandes fand ich eben so wenig, als *Gay-Lussac* und *Liebig* nöthig, da sich jene während des Versuchs, der nur eine kleine halbe Stunde dauerte, nicht geändert hatten.“ — Es ist jedem Unbefangenen, der diese Stelle im Zusammenhange nachliest, klar, daß sich diese Correctionen nur auf das Luft-Volum beziehen, welches vor der Erhitzung in dem Apparate vorhanden war; daß hier nicht von den gewöhnlichen Reductionen auf 0° und 28'', sondern bloß von Correctionen zufälliger Volums-Veränderungen während des Versuches selbst die Rede ist. Würde jene Stelle die voreilige Behauptung des Herrn *Liebig* beweisen, so ließe sich dasselbe aus einem ganz ähnlichen Satze seiner Analyse des Knallsilbers schließen. Dort heißt es nämlich wörtlich: „Es ist klar, daß das Luftvolumen, welches nach der Operation in der graduirten Glocke enthalten ist, weniger das, was zuvor darin war, genau das Volumen der Gasarten darstellt, die aus der Zerlegung hervorgingen, vorausgesetzt, daß man die Correctionen für die Temperatur und den barometrischen Druck angebracht hat, welche *indeß selten nöthig sind*, da die ganze Operation höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde dauert.“ (*Poggendorff's Ann.* B. 77. S. 95.) Von den bekannten Correctionen und Reductionen auf 0° u. 28'' B. ist nun weiter keine Rede. — Ueberhaupt könnte man jenen Vorwurf den meisten Chemikern machen, die es mit Recht überflüssig finden, von einer Operation zu sprechen, welche sich von selbst versteht. Herr *Liebig* mag mir daher auf's Wort glauben, daß ich jene Reduction nicht versäumt habe, und aus diesem Falle, so wie aus mancher seiner eigenen Untersuchungen, den Schluß ziehen, daß bei chemischen Analysen leicht ein Irrthum möglich wird, ohne daß man deshalb Ursache hätte, einen Fehler zu vermuthen, den jeder meiner Schüler vermeiden würde.

Freiburg den 20, Octbr. 1830.

Fromherz.

Vermischte chemische Untersuchungen*)

von

Fr. Goebel in Dorpat.

I.

Chemische Untersuchung einer in Persien herabgeregneten Substanz, der Parmelia esculenta.

Herr Collegienrath Dr. Parrot übergab mir diese Flechte zur Untersuchung mit der Bemerkung: „Er habe hier eine Substanz von seiner Reise zum Ararat mitgebracht, welche zu Anfange des Jahres 1828 in einigen Districten Persiens 5 bis 6 Zoll hoch herabgeregnet und von den dortigen Eingebornen gegessen worden sey; sie scheine ihm organischen Ursprungs zu seyn.“

Die Resultate der chemischen Untersuchung gaben mir die Ueberzeugung, daß ich entweder eine Flechte, oder sonst ein krankhaftes unvollkommenes Pflanzengebilde analysirt hatte, welches vielleicht durch elektrische Winde seinem Standorte entführt und an entfernten Orten wieder abgesetzt worden war, so wie Parrot berichtete, sie sey herabgeregnet. Um nun darüber mehr Aufschluß zu erhalten, legte ich sie dem Hrn. Prof. Ledebour vor, Dieser erkannte sie für

*) Dem Wunsche des Herrn Verfassers gemäß sind diese Untersuchungen im Zusammenhange abgedruckt worden, ohne sie in üblicher Weise nach ihrem verschiedenartigen Inhalt in verschiedene Rubriken einzureihen: D. H.

Parmelia esculenta und sagte mir zugleich, daß er diese Flechte auch auf seinen Reisen in der Kirgisen-Steppe und überhaupt im mittleren Asien häufig auf einem todten, lehmigen Boden, und auf nackten Felsenriffen angetroffen habe, und, daß sie oft plötzlich nach starken Regengüssen herausschiefse; so daß er auch der Meinung sey, die in Persien gefundene sey nicht herabgeregnet, sondern vielmehr in einer Nacht, nach starkem Regen, plötzlich der Erde entwachsen.

Mag sie nun auf die eine oder andere Weise in Persien plötzlich sichtbar geworden seyn: so bleibt sie immer wegen ihres großen Gehaltes an *oxalsäuren Kalk*, und wegen Abwesenheit aller übrigen sonst in den Gewächsen vorkommenden salzigen und erdigen Bestandtheile merkwürdig, und dürfte, da sie nach *Ledebour's* Angaben häufig in den oben genannten Gegenden gefunden wird, ein *wohlfeiles Mittel zur Gewinnung der Oxalsäure und der oxalsäuren Salze* abgeben.

Hier nun die chemische Zerlegung der Flechte, so genau und so weit mir dieselbe bei der geringen Quantität, die mir dazu gereicht wurde, auszuführen möglich war, und die ich zur genaueren Bestimmung der durch Aether, Weingeist und Wasser ausziehbaren Substanzen, gern nochmals wiederholt hätte.

A.

Die Flechte zeigte beim Anhauchen einen deutlichen Thongeruch, wurde daher vor der Untersuchung gewaschen, wieder im Wasserbade getrocknet und dadurch, da der Geruch von, aufsen anklebendem, thonigen Boden herrührte, geruchlos erhalten.

In einem Retörtchen erhitzt, lieferte sie brenzli-

che Essigsäure mit darauf schwimmenden Oeltröpfchen, kein Ammoniak, und entwickelte viel Kohlenwasserstoff-, Kohlensäure- und Kohlenoxydgas. Sie hatte sich geschwärzt, war zusammengeschrumpft, ohne jedoch ihre Form merklich zu verändern.

B.

100 Gran wurden mehrmals mit Aether ausgekocht, siedend heiß filtrirt, und, da sie beim Erkalten nichts absetzten, langsam verdunstet und dadurch $1\frac{1}{2}$ Gran einer grünlichen, schmierig harzigen, wachsähnlichen Masse erhalten, die geruchlos war, aber einen ekelhaften, der Senegawurzel ähnlichen Geschmack besaß, an der Weingeistflamme wie Oel floß und brannte, und *ein Gemenge von durch Aether ausziehbarem Harz und Chlorophyll seyn mochte.*

C.

Die mit Aether behandelte Flechte wurde jetzt wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Auch dieser trübte sich nach dem Erkalten nicht, reagirte nicht auf Pflanzenpigmente und gab nach dem Verdunsten eine grünlich gelbe harzige Masse von 3 Gran Gewicht, aus welcher Aether noch 0,25 Gr. Chlorophyll löste, und Wasser 1 Gran einer bräunlichen, schwach bitterlich schmeckenden Substanz auszog, die, um sie auf Zucker zu prüfen, im hydrargyro-pneumatischen Apparat mit etwas Ferment und Wasser in Berührung gebracht wurde, aber keine Spur von Kohlensäure entwickelte, und daher keinen Zucker enthalten konnte.

D.

Es wurde jetzt die vom Alkohol ungelöste Flechte wiederholt und anhaltend mit Wasser ausgekocht. Beim Behandeln mit Alkohol und Aether hatte sie ihre

festen, knorpelartigen Structur behalten; jetzt aber wurde sie weich und breiartig, quoll über die Hälfte ihres ersten Volums auf und färbte sich auf der Oberfläche grünlich gelb. Die Decocte wurden siedend filtrirt und ließen nach dem Erkalten 2,5 *Gran Inulin* fallen. Beim langsamen Eindicken wurden sie gallertartig, bedeckten sich mit einem zähen Häutchen, nach Art der Isländischen Moosdecocte, besaßen denselben Geruch, jedoch einen bloß schleimigen Geschmack, ohne alle Bitterkeit. Die bis zur Trockne verdunstete Gallerte wog 23 *Gran*. Die Decocte wurden von keinem Reagens afficirt, zeigten mithin die völlige Abwesenheit von Salzen.

E.

Die Hälfte der so weit behandelten Flechte wurde getrocknet und im Platintiegel eingeäschert, die andere Hälfte aber mit gewässerter Salpetersäure ausgekocht.

1) Der durchs Glühen erhaltene grauweiße Rückstand wog 28 *Gran*. Er wurde zunächst mit Wasser ausgekocht; allein die Abkochung reagirte weder auf Curcumaepapier, noch auf die Auflösungen des salpetersauren Silbers, Chlorbariums, oxalsauren Ammoniaks, kohlensäuerlichen Kali's, Aetzammoniaks und essigsauren Bleis.

2) Er wurde daher mit Salpetersäure behandelt, in welcher sich alles, bis auf eine unwägbare Menge von Kohle, brausend auflöste.

Diese Auflösung verhielt sich, nachdem die freie Salpetersäure durch Ammoniak abgestumpft worden war, indifferent gegen essigsaures Blei, salpetersaures Silber und Chlorbariumlösung, zeigte aber beim Zusätze von Aetzammoniak einige unbedeutende Wölkchen

von eisenhaltiger Thonerde, von welcher ich jedoch glaube, daß sie nicht der Flechte, sondern derselben noch anhängender Erde, welche beim Waschen vielleicht zurückgeblieben war, zuzuschreiben ist.

3) Nachdem diese unwägbaren Flocken gesondert worden waren, wurde durch oxalsaures Ammoniak ein starker weißer Niederschlag von oxalsaurem Kalk erhalten, der nach dem Trocknen 32,25 Gran wog.

4) Die vom oxalsauren Kalke getrennte Flüssigkeit wurde noch mit kohlensäuerlichem Kali gekocht, allein dabei nicht die mindeste Flockenabsonderung wahrgenommen.

5) Die mit Salpetersäure behandelte Flechte hatte sich bis auf die gallertartig aufgequollenen Häute der Flechte, die *scharf getrocknet* 3,25 Gran wogen, vollständig aufgelöst.

6) Beim Uebersättigen mit Ammoniak erfolgte ein starker weißer Niederschlag, welcher für *oxalsauren Kalk* erkannt wurde und nach scharfem Austrocknen 31,25 Gran wog.

7) Die vom oxalsauren Kalke getrennte Flüssigkeit wurde zwar durch oxalsaures Ammoniak noch schwach getrübt, lieferte aber weder damit, noch durchs Kochen mit kohlensäuerlichem Kali ein wägbares Praecipitat.

F.

Da sich nun aus diesen Versuchen ergab, daß die Flechte, aufser den organischen Bestandtheilen, nur oxalsauren Kalk enthielt; so wurde zur genauen quantitativen Bestimmung desselben und zur Controlirung der in den angestellten Versuchen erhaltenen Resultate,

dessen Menge noch auf die *Döbereiner'sche* Art (s. *dessen* Mikrochemie Th. 2. S. 17 ff.) ausgemittelt.

3 Gran der zerriebenen Flechte gaben mit Manganhyperoxyd und gewässerter Schwefelsäure in dem hydrargyro - pneumatischen Apparate, nach Berichtigung des Barometers und Thermometers (auf 28" und 10° R.) 2,184 rheinl. d. d. Cubikzolle Kohlensäure.

Da nun der vierte Theil dieses Gasvolumens, die Menge des Sauerstoffs ausdrückt, welche in dem mit der Oxalsäure verbundenen Kalke ist, und 0,546 C. Z. Sauerstoffgas (als vierter Theil des obigen Gasvolumens) 0,2153 Gran wiegen (1 C.Z. Oxygen zu 0,3945 Gr. angenommen), und diese ferner mit 0,5514 Calcium 0,7667 Gran Kalk bilden: so muß die genannte Gewichtsmenge von Kalk, wenn wir annehmen, daß 28,5 Kalk 45 Oxalsäurehydrat sättigen, mit 1,2106 Gr. Oxalsäurehydrat verbunden, in der Flechte vorhanden gewesen seyn.

3 Gran der Flechte enthalten demnach 1,9773 Gr. oxalsauen Kalk, 100 Gran also 65,91 Gran, eine Gewichtsmenge, die ziemlich mit den Resultaten der obigen Versuche übereinstimmt, die ich aber für minder richtig, als die, dieses letzten Versuches halte, da ein auf gleiche Weise wiederholtes Experiment nur um einige Hunderttheile differirte, und bei den obigen Versuchen leicht etwas verloren gegangen seyn konnte.

Stellen wir nun die Resultate der Untersuchung zusammen; so ergibt sich, daß die *Parmelia esculenta* in 100 Theilen enthält:

nach B und C	1,75	in Aether auflösliches, grünlich gelbes, Chlorophyll enthaltendes Weichharz von krätzendem Geschmack.
— C „ „	1,75	in Alkohol lösliches, geruch- und geschmackloses Weichharz und
— — „ „	1,00	einer in Weingeist und Wasser löslichen bitterlich schmeckenden Substanz.
— D „ „	2,50	Inulin.
— — „ „	23,00	Gallerte.
— E5) „ „	8,25	Flechtenhäute,
— F „ „	65,91	oxalsauren Kalk.
	<u>99,16.</u>	

II.

Chemische Untersuchung eines an mehreren Orten Persiens, von dem Durchmesser einer Hand, bis zu 20 Fufs, auf einem lehmigen Boden auswitternden Salzes.

Professor Parrot brachte dieses Salz ebenfalls von seiner Reise zum Ararat mit, und übergab es mir zur chemischen Untersuchung.

A.

Vorläufige Prüfung.

Das Salz löste sich leicht in Wasser, wurde daher mittelst desselben von dem lehmigen Boden getrennt und besafs den Geschmack des Kochsalzes.

Indifferent verhielt sich die Auflösung: gegen Pflanzenpigmente, Säuren, ätzende und kohlen-saure Alkalien, gegen oxalsaures Natron, Weinsäure und Platinauflösung.

Reichlich getrübt wurde sie dagegen: von salpetersaurer Silber- und Chlorbarium-Lösung.

Es deutet also dieses Verhalten nur die Gegenwart schwefelsaurer und salzsaurer Salze an. Noch wurde besonders auf Salmiak angefragt und zu dem

Behuf ein Theil des trocknen Salzes in einem Retörtchen stark erhitzt, aber kein Sublimat erhalten, und eben so wenig beim Zusammenreiben und nochmaligem Erhitzen mit Aetzkali Ammoniak entbunden.

Auf Jod wurde auch geprüft und deshalb ein Theil des Salzes mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhitzt, allein es wurden weder hier Joddämpfe, noch beim Vermischen der Salzauflösung mit Salpetersäure, oder Chlor und Amylum eine Färbung des Letzteren wahrgenommen; auch löste sich der durch salpetersaures Silber hervorgerufene Niederschlag leicht und vollständig in Ammoniakflüssigkeit auf.

B.

Quantitative Untersuchung.

Da sich aus den angestellten Prüfungen ergeben hatte, daß das Salz nur aus Kochsalz und Glaubersalz zusammengesetzt war: so wurde die wässerige Auflösung zur staubigen Trockne verdunstet und noch so lange über einer mäsig starken Weingeistflamme in einer Porzellanschale erhitzt, bis keine Gewichtsverminderung mehr bemerkt wurde. Von diesem entwässerten Salze wurden nun

- 1) 100 Gran durch salpetersaure Baria, und
- 2) 100 Gran durch salpetersaures Silber zersetzt, und aus den Gewichten der nach gehörigem Auswaschen scharf getrockneten Präcipitate die Quantität von Glaubersalz und Kochsalz durch Rechnung ausgemittelt.

ad 1. wurden 23,75 Gr. schwefelsaure Baria erhalten, welche 14,5 Gr. wasserleeren schwefelsaurem Natron, oder 16,2 Gr. schwefelsaurem Natronhydrat entsprechen.

Göbel's Analyse basisch schwefels. Thonerde vom Ararat. 401

ad 2. wurden 207 Gran Chlorsilber erhalten, welche 84,6 Chlorsodium (Kochsalz) entsprechen.

Das untersuchte Salz enthält demnach in 100 Theilen :

84,6 Kochsalz	oder	84,6 Kochsalz
14,5 Glaubersalz		16,2 Glaubersalzhydrat
<hr/> 99,1.		<hr/> 100,8.

Die Differenz von 0,8 bis 0,9 ist wohl nur dem Wasser zuzuschreiben, welches durch Erhitzen des Salzes nicht so vollständig entfernt werden konnte. Sucht man die Bestandtheile des Salzes auf stöchiometrische Verhältnisse zurückzuführen: so entsprechen sie nahe

1 Verh. Glaubersalzhydrat und 7 Verh. Kochsalz.

III.

Basisch schwefelsaure Thonerde des grossen Ararats.

Herr von Behagen, einer der Begleiter des Professor Parrot auf dessen Reise nach den Ararat, fand auf der NOSeite des grossen Ararats, in einer Hauptschlucht, am Rande einer kleinen Vertiefung, die sich auf einer muldenartigen, mit einem Gletscher hinuntergestürzten Schuttmasse findet, eine grosse, weisse, ausgewitterte Salzmasse und gab mir etwas davon zur nachstehenden chemischen Untersuchung.

Vorläufige Prüfungen zeigten, dass die Salzmasse aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Eisenoxydul bestand. Nachdem ich mich von der gänzlichen Abwesenheit des Ammoniaks, des Kali, so wie jeder anderen Base, ausser den beiden oben genannten versichert hatte, wurden einige Hundert Gran in Wasser gelöst, um die adhärende Felsmasse zu sondern, die Auflösung zur staubigen Trockne verdunstet

und hierauf so lange in einer tarirten Platinschale mäßig erhitzt, bis weiter kein Gewichtsverlust mehr bemerkt wurde.

a.

100 Gran des auf diese Weise erhaltenen Salzpulvers wurden in Wasser gelöst, durch Chlorbariumlösung zersetzt und dadurch 179 Gran geglühte schwefelsaure Baria erhalten, welche 61,36 Gran wasserleerer Schwefelsäure entsprechen.

b.

100 andere Gran, in Wasser gelöst, wurden durch kohlensäuerliches Ammoniak zersetzt. Die eisenoxydulhaltige Thonerde wurde noch feucht mit Aetzkalilösung behandelt und so das Eisenoxyd geschieden, welches, nachdem es durch Salpetersäure auf die höchste Oxydationsstufe gebracht worden war, geglüht 1,5 Gran wog. Die Thonerde wurde hierauf, nach schwachem Uebersättigen der kalischen Auflösung mit Salzsäure, durch kohlensäuerliches Ammoniak von Neuem gefällt und 38,75 Gran schwer gefunden.

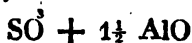
1,5 Gran Eisenoxyd entsprechen nun aber 1,3 Gr. Eisenoxydul, und diese Gewichtsmenge erfordert 1,48 Gran Schwefelsäuremasse zur Neutralisation; so daß als in 100 Gran der Salzmasse 2,78 Gr. schwefelsaures Eisenoxydul vorkommen, eine Gewichtsmenge, welche anzeigt, daß sie kein wesentlicher Bestandtheil des ausgewitterten Salzes ist.

Es bleiben uns also, nach Abzug der 1,48 Gran Schwefelsäure, noch 58,58 Gr. Schwefelsäure übrig, welche mit den erhaltenen 38,75 Gr. Thonerde verbunden waren.

100 Gran der entwässerten Salzmasse enthalten demnach:

2,78	schwefelsaures Eisenoxydul	
58,53	Schwefelsäure	} basisch - schwefelsaure Thonerde
88,75	Thonerde	
<hr/>		
100,11.		

Berücksichtigen wir bei dieser Verbindung die stöchiometrischen Verhältnisse, wobei wir annehmen, daß 40 Gran Schwefelsäure 17,2 Thonerde neutralisiren: so müssen wir das untersuchte Salz betrachten als eine Verbindung von 1 stöchiometrischen Verhältnisse Schwefelsäure mit $1\frac{1}{2}$ Verhältnissen Thonerde und es mit der Formel:



bezeichnen.

IV.

Chemische Untersuchung eines Speichelsteins.

Der Speichelstein besaß eine gelblichweiße Farbe, bestand aus vielen concentrisch schaligen Stücken, war $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, wog 28 Gran, und wurde mir vom Prof. Rathke, der ihn einem ehstnischen Bauer entnommen hatte, zur chemischen Zerlegung mitgetheilt.

Vorläufige Prüfungen überzeugten mich von der Abwesenheit des oxalsauren und flusssauren Kalks, und von der Anwesenheit einer kleinen Menge kohlen-sauren und viel phosphorsauren Kalks.

A.

15 Gran Steinpulver wurden mit Aether digerirt und dadurch ein farbloser Auszug erhalten, welcher nach dem Verdunsten $\frac{1}{8}$ Gran einer gelblichweißen, fettähnlichen, geruch- und geschmacklosen Substanz hinterließ, die weder dem Alkohol, noch dem Wasser

etwas mittheilte, in der Wärme schmolz, bei stärkerem Erhitzen verbrannte und eine Spur eisenhaltiger Asche hinterliefs.

B.

Das mit Aether behandelte Steinpulver wurde jetzt mit Alkohol ausgekocht, die farblose Flüssigkeit zur Trockne verdampft und $\frac{1}{4}$ Gran einer gelblichen Masse erhalten. Diese Masse wurde zur Hälfte von Wasser aufgelöst, ertheilte diesem eine gelbliche Farbe, einen schwach salzigen Geschmack und Osmazongeruch, und wurde von oxalsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber gefällt. Das in Wasser Unauflösliche löste sich in Aether und verhielt sich ganz so wie der erste Aetherauszug.

C.

Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die anfangs farblose Auflösung schäumte und färbte sich während des Abdampfens schön kirschroth. Sie wurde gefällt: von salpetersaurem Silber, salpetersaurer Baria, oxalsaurem Kali, Gallustinctur, und Quecksilberchlorid. Langsam zur Trockne verdunstet, sah sie kastanienbraun aus, und weder Aether, noch Alkohol vermochten sie zu entfärben, noch ihr sonst etwas zu entziehen. Sie wog $1\frac{1}{4}$ Gran. In Wasser war sie leicht löslich, jedoch bekam die Lösung nicht mehr die frühere schöne Farbe. Die anfängliche Färbung konnte nicht von im Wasser suspendirtem Schwefelcyaneisen unterschieden werde. Sie verschwand augenblicklich auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit, und eben so, jedoch viel langsamer, nach dem Zutropfeln von Salzsäure. Ich vermuthete daher, daß es wirklich Schwefelcyaneisen war,

das sich in der durchs Abdampfen concentrirten Flüssigkeit gebildet hatte, zumal auch die Asche der obigen $1\frac{1}{2}$ Gran, nachdem sie mit einigen Tropfen salpetersäurehaltiger Salzsäure erhitzt, durchs Abdampfen wieder neutralisirt und endlich in Wasser aufgelöst worden war, von Gallustinctur schwarzblau, Cyaneisenkalium blau, und von Schwefelcyankalium kirschroth, mit der ursprünglichen Farbe, gefällt wurde.

D.

Um mich von der Anwesenheit der Schwefelblausäure in dem Speichelsteine zu vergewissern, erhitzte ich die davon mir noch zu Gebote stehenden 9 Gran mit destillirtem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Chloreisenlösung, und schnell färbte sich die Flüssigkeit kirschroth. Ich fragte nun ferner auf bekannte Weise auf Kali an, und erkannte zwar nicht dieses, dagegen aber Natron. Ich glaube daher annehmen zu können, daß in dem Speichelsteine das Schwefelcyan mit Natrium verbunden war, und in Folge der durch Abdampfen eingetretenen Zersetzung der Flüssigkeit in C, sich Schwefelcyaneisen gebildet, und die Flüssigkeit roth gefärbt hatte.

E.

Da das Wasser dem Steinpulver in C nichts mehr entzog, so wurde es mit Salzsäure erhitzt und dadurch bis auf eine durchsichtige, gallertartig aufgequollene Masse, die auch ihre Unauflöslichkeit beim Behandeln mit heißem und kaltem Wasser beibehielt und nach dem Trocknen $\frac{1}{8}$ Gran wog, eine klare Auflösung erhalten.

Diese Auflösung lieferte, mit Ammoniak übersättigt, $12\frac{1}{4}$ Gran phosphorsauren Kalk, verbunden mit et-

was thierischer Materie. Beim Glühen nämlich stiefs der phosphorsaure Kalk, indem er sich momentan schwärzte, den Geruch nach verbrannten Federn aus.

F.

Die in E übrig gebliebene Lösung gab, mit oxalsaurem Ammoniak vermischt, noch einen geringen Niederschlag von oxalsaurem Kalke, der nach starkem Glühen $\frac{1}{2}$ Gran wog, und folglich 0,212 Gran in dem Speichelsteine vorhanden gewesenem kohlensauren Kalk entspricht.

G.

Beim Kochen der in F vom oxalsauren Kalke getrennten Flüssigkeit mit kohlensäuerlichem Kali wurden endlich noch einzelne unwägbare Flocken von kohlensaurer Talkerde erhalten.

Die untersuchten 15 Gran des Speichelsteins bestehen demnach aus:

0,875	Fettsubstanz (thierisches Fett nach A und B).
0,250	Osmazom nach B.
1,500	Speichelstoff, verbunden mit schwefelsauren Salzen, Eisen, Chlorcalcium und Schwefelcyan - Natrium nach C und D.
0,166	thierischem Schleime nach E.
12,250	phosphorsaurem Kalke, verbunden mit etwas thierischer Substanz, nach E.
0,212	kohlensaurem Kalke nach F.
0,247	Spuren von kohlensaurer Talkerde, Eisen, Wasser und Verlust.

15,000.

In 100 Theilen würde der zerlegte Speichelstein demnach enthalten:

2,500	Fett.
1,666	Osmazom.
10,000	Speichelstoff, verbunden mit u. s. w.
1,111	thierischen Schleim.
81,666	phosphorsauren Kalk u. s. w.
1,403	kohlensauren Kalk.
1,654	Spuren von kohlensaurer Talkerde, Eisen
	u. s. w. wie oben angegeben worden.

100,000.

V.

Chemische Zerlegung mehrerer in alten Gräbern und auf alten Schlachtfeldern gefundener Metallgeräthschaften.

Es ist bekannt, daß die Alten noch vor 400 bis 500 Jahren, wo man das Gufseisen noch nicht hämmerbar zu machen verstand, als Ersatzmittel des Stahls, zu den verschiedenen Waffenarten, vorzüglich zu Schwertern, Lanzen- und Pfeilspitzen u. s. w. Legirungen von Kupfer und Zinn anwendeten. Auch ist bekannt, daß die Römer und Griechen das Kupfer mit Zinn oder Zink, oder mit einem dieser Metalle und Blei u. s. w. legirten, und zu Kochgeschirren, Bronze, Bildsäulen, Medaillen, Särgen, und überhaupt zu allerhand Geräthschaften, Schmuck und Vasen benutzten. Es scheint mir daher nicht unstatthaft, wenn ich nachstehend kurz die Resultate von Untersuchungen solcher alter Metall-Legirungen, wozu ich durch einige Freunde veranlaßt wurde, mittheile, weil sich aus dem verschiedenen Bestandtheilverhältniß dieser Legirungen zu ergeben scheint, daß die Alten zwar kein so strenges quantitatives Verhältniß bei der Herstellung ihrer Legirungen beobachteten, daß sie aber sehr gut ge-

wußt haben, wie durch Zusatz von mehr oder weniger Zinn oder Zink zum Kupfer, die Legirung mehr oder weniger strengflüssig, fester und spröder, oder weicher und dehnbarer, heller oder dunkeler von Farbe werde, und ihnen schon bekannte Eigenschaften bekomme. Die Masse eines alten Sargs, welche Prof. v. Ledebour vom Altai, an der Grenze von China, mitbrachte, ist gegossen, besteht aus Zinn und Kupfer, so gut wie die gegossene Pfeilspitze eines ägyptischen Grabes. Beide unterscheiden sich aber doch durch ein abgeändertes quantitatives Bestandtheilverhältniß. Die Pfeilspitze enthält nämlich weniger Zinn als die Sargmasse, aber gerade noch so viel, um, bei einem gewissen Grade von Schmelzbarkeit, noch eine große Härte und Festigkeit nach dem Erstarren zu erlangen; denn die Alten wendeten gewöhnlich auf 4 bis 6 Theile Kupfer einen Theil Zinn an. Die Schmucksachen, welche man auf alten Schlachtfeldern noch auffindet, sind meistens Legirungen von Zink und Kupfer, mit oder ohne Zinn, und die Alten scheinen auch hier schon genau gewußt zu haben, daß durch Zusatz bestimmter Gewichtsmengen Zinn, den Legirungen eine gewisse Farbe ertheilt werde; denn obschon die untersuchten Gegenstände nur wenig Zinn enthielten, so ist dieß doch gewiß nicht als zufälliger Bestandtheil anzusehen, der vielleicht in die Masse durchs Ausschmelzen von unter den Zinkerzen zufällig gewesenen Zinnerzen gekommen wäre, da bekanntlich die Alten ihr Messing nicht, wie wir, durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink, sondern durch Glühen des Kupfers mit Gallmei bereiteten; es ist daher wohl anzunehmen, daß das Zinn der Legirung absichtlich zugesetzt wurde.

Was nun den Gang der Untersuchung dieser Legirungen anlangt, so war es folgender:

Die Legirung wurde durch Salpetersäure aufgeschlossen, nach erfolgter Auflösung die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten und sodann vom Zinnoxide getrennt. In die stark saure, aber mit Wasser vermischte, Auflösung wurde sodann, bis zur gänzlichen Ausscheidung des *Kupfers*, Schwefelhydrogengas geleitet, und aus der vom Schwefelkupfer gesonderten Flüssigkeit durch kohlensäuerliches Kali, in der Siedhitze, das *Zink* gefällt. Das Schwefelkupfer wurde nun durch etwas Salzsäure haltige Salpetersäure zersetzt, die Auflösung mit Schwefelsäure vermischt, durch Abdampfen die Salpetersäure verjagt, das gebildete schwefelsaure Kupfer mit Wasser verdünnt und endlich in der Siedhitze durch Aetzkali das Kupferoxyd daraus abgeschieden. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß alle erhaltenen Niederschläge in Platinschalen gehörig geglüht und immer noch warm gewogen wurden. Auch wurde nicht unterlassen, die Auflösung der Metalle, vor dem Behandeln mit Schwefelhydrogen, auf Wismuth, Silber und Blei zu prüfen, so wie das Zinnoxid auf Antimonsäure zu untersuchen, allein es wurden immer negative Resultate erhalten.

Da ich auch die Resultate der Untersuchung zweier alter Münzen hier mit anführen will, so bemerke ich nur noch über den Gang dieser Analysen Folgendes: Die Münzen wurden mit mälsig starker Salpetersäure behandelt, wobei das Gold zurückblieb. Nach Sonderung der Auflösung vom Golde wurde durch Salzsäure das Silber geschieden, und endlich die Flüssigkeit durchs Verdunsten concentrirt, sodann mit Schwe-

felsäure vermischt, das Verdunsten bis zum völligen Austreiben der Salpetersäure fortgesetzt, wieder in vielem Wasser gelöst und durch Aetzkali aus der heißen Auflösung das Kupfer gefällt.

Die von 1) bis 7) genannten Gegenstände erhielt ich vom Herrn Hofrath Dr. Kruse hier, und 8) und 9) vom Herrn Staatsrath Dr. v. Ledebour.

- 1) *Ein Fragment einer bei Ronneburg mit mehreren Waffenresten gefundenen Kette, wahrscheinlich von einem alten Schlachtfelde.*

Es wurden 64 Gran davon untersucht und dabei 66 Gr. Kupferoxyd und 14 Gr. Zinkoxyd erhalten. Diese Oxydmengen entsprechen 52,8 Gr. Kupfer und 11,21 Gr. Zink.

100 Theile der Kette enthalten demnach:

82,5	Kupfer
17,5	Zink
<hr/>	
100,0.	

- 2) *Ein Fragment einer Armspange aus einem Grab in Thüringen, bei Naumburg.*

Es wurden 26 Gran davon in Untersuchung genommen und dabei 0,5 Gr. Zinnsäure, 5 Gr. Zinkoxyd und 26 Gr. Kupferoxyd erhalten. Diese Oxyde entsprechen: 0,393 Zinn, 4 Zink und 21,60 Kupfer.

Nehmen wir dabei statt 0,893 Gran Zinn gerade 0,4 Gr. Zinn an, und berechnen wir dann die Bestandtheile auf 100 Theile, so bekommen wir:

1,588	Zinn
15,884	Zink
88,077	Kupfer
<hr/>	
99,999.	

- 3) *Eine elastische Fibula mit Zunge, ganz nach Römischer Art gearbeitet, aus einem Grabe bei Königsberg in Preussen.*

Es wurden 40 Gran davon zur Untersuchung ge-

nommen und dabei erhalten: 0,75 Gr. Zinnsäure, 8 Zinkoxyd und 41,25 Kupferoxyd. Diese Oxyde entsprechen: 0,59 Zinn, 6,40 Zink und 33 Kupfer.

Nehmen wir für 0,59 Zinn gerade 0,6 Gran, so bestehen 100 Theile dieser Legirung aus:

1,5	Zinn
16,0	Zink
82,5	Kupfer
<hr/>	
100,0.	

4) *Fragment eines Bronzedrahtes aus einem Livländischen Grabe.*

Es wurden davon 12 Gran untersucht und daraus gewonnen: eine Spur Chlorsilber, 0,75 Gr. Zinnsäure, 1,125 Gr. Zinkoxyd und 13 Gran Kupferoxyd. Diese Oxyde enthalten: 0,57 Zinn, 0,9 Zink und 10,40 Kupfer.

100 Theile des Bronzedrahtes bestehen demnach aus:

4,78	Zinn
7,50	Zink
86,66	Kupfer
1,06	Silber und Verlust
<hr/>	
100,00.	

5) *Eine gut erhaltene Pfeilspitze aus einem ägyptischen Grabe.*

100 Gran gaben bei der Zerlegung 28 Gr. Zinnsäure und 97 Gr. Kupferoxyd. Diese entsprechen:

22,02	Zinn
77,60	Kupfer
<hr/>	
99,62.	

6) *Römische Silbermünze des Trajan von dessen VI. Consulate, aus einem Grabe, in Massel in Schlesien gefunden. (Av.: Kopf mit einem Lorbeerkränze, Traiano Aug. Germ. Doc. P. H. Tr. P. Cos. VI. P. — Rev.: eine stehende nackende Figur, den rechten Arm ausgestreckt, der Linke hängt herunter, [vielleicht Jup. fulg. tenens] S. P. Q. R. Optimo Principi.)*

In Untersuchung wurden davon 10 Gran genommen und dabei a) eine unwägbare Menge Gold, b) 12 Gr. Chlorsilber und c) 1,125 Gran Kupferoxyd erhalten.

Diese Gewichtsmengen entsprechen 9 Gran Silber und 0,9 Gran Kupfer, und es würde demnach diese Münze in 100 Theilen bestehen aus:

90	Silber
9	Kupfer
1	Gold nebst Verlust
<hr/>	
100.	

7) *Eine Griechische, in Schlesien gefundene Münze, wahrscheinlich eine Bruttische, sehr dick von Silber. (Av.: Cap. galeat. barbat. — Rev.: tropaeum etc.)*

Es wurden davon ebenfalls 10 Gr. untersucht und dabei erhalten a) 0,125 Gold, b) 11,25 Chlorsilber und c) 1,75 Gr. Kupferoxyd. Diese Producte entsprechen 8,410 Silber und 1,4 Kupfer.

100 Theile der Münze bestehen demnach aus:

1,25	Gold
84,10	Silber
14,00	Kupfer
<hr/>	
99,35.	

8) *Fragment eines alten gegossenen Sarges.*

Die Metallmasse besaß eine grauweiße Farbe, wie unser gewöhnliches Glockengut, und war auf dem Bruche körnig. 72 Gran, welche davon untersucht wurden, lieferten 18 Gr Zinnsäure und 72,25 Gr. Kupferoxyd. Diese entsprechen 14,16 Zinn und 57,80 Gr. Kupfer, und es würden demnach 100 Theile dieser Metallmasse enthalten:

19,66	Zinn
80,27	Kupfer
<hr/>	
99,93.	

9) *Fragment eines anderen alten gegossenen Sarges.*

Diese Metallmasse besaß eine silber- oder eigentlich mehr nickelähnliche Farbe, war auf dem Bruche vollkommen glatt und glänzend und so spröde, daß sie

sich leicht pülvern liefs. 100 Gran, die ich davon untersuchte, gaben mir 34 Gr. Zinnsäure und 91,25 Gr. Kupferoxyd, so dafs also diese Masse zusammengesetzt ist aus:

26,74	Zinn
73,00	Kupfer
99,74.	

VI.

Vorkommen eines Conglomerats von Eisenkies, weissen Quarzkörnern und Kohle in Bernstein.

Durch Prof. Kruse erhielt ich ein Fragment einer Bernsteinkugel mit einer auf der innern Fläche fest ansitzenden, an einzelnen Stellen glänzenden, grauweisen Masse, die auf der Bruchfläche, beim Betrachten mit der Loupe, deutlich kleine, abgerundete, halbdurchsichtige Quarzkörner und Eisenkieskrystalle zeigte. Kruse brachte dieses Fragment aus Petersburg mit, wo er es von einem dortigen Bernsteinarbeiter, Namens Cramer, bekommen hatte, der ihm zugleich sagte, dafs solche Massen sich nicht selten und besonders in trüben, gelblichweisen Stücken, völlig von Bernstein umschlossen und von Aussen gar nicht wahrnehmbar, fänden, und daher oft beim Anbohren oder Anschneiden zu seinem Aerger die Instrumente abstumpften.

An dem Stücke, welches vor mir liegt, sieht man ganz unverkennbar, dafs der Bernstein im flüssigen Zustande war, als er das Conglomerat einhüllte. Letzteres zeigt auch auf seiner ganzen Oberfläche ein netzförmig geadertes Gefüge, welches mir dadurch entstanden zu seyn scheint, dafs die anfangs flüssige Bernsteinmasse beim Austrocknen sich zusammenzog

und so dieses Gewebe erzeugte. Das Conglomerat saß ziemlich fest an der Bernsteinmasse, ließ sich jedoch durch rasches Anschlagen unversehrt davon trennen. Ueberall, wo es den Bernstein berührt hatte, war dieser, gegen $\frac{1}{4}$ Linie tief, braun, spröde und angegriffen. Diese Lage war stark schwefelsäurehaltig, und es rührte also diese Beschaffenheit von der Einwirkung des in dem Conglomerate befindlichen schwefelsauren Eisenoxyduls her.

Bei der chemischen Untersuchung fand ich das Conglomerat in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

5 Gran	schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd
20	— kleinen, abgerundeten, halbdurchsichtigen, weißen Quarzkörnern
2	— Pflanzenkohle
73	— Eisenkies
<hr/>	
100.	

VII.

Ueber feste Metallvegetationen.

Ich habe in diesem Winter die *Wach'schen* Versuche, die Darstellung fester Metallvegetationen betreffend, wiederholt und seine Angaben bestätigt gefunden. Außer Kupfer, schied ich eben so in fester Gestalt Silber, Gold und Platin ab. Die Abscheidung des Goldes gelingt am besten mittelst eines Golddrahtes und Eisens; die des Platins mittelst Platindrahtes und Eisens; die des Silbers mittelst Silberdrahtes und Zinkes, und die des Kupfers mittelst Kupferdrahtes und Zink. Das Silber schied sich zum Theil in dendritischer Form, zum Theil in tafelartigen, festen Blechen ab. Gold und Platin mehr in warzenförmiger Gestalt, jedoch ohne deutliche Krystallform. Die *Becquerel'schen* Versuche, besonders die Erzeugung von kry-

stallisirten Schwefelmetallen und Metalloxyden, sind mir mißlungen.

Bekanntlich kommt das Gold auch mit Brauneisenstein vor, und das hiesige Mineralienkabinet besitzt einige Würfel von Braun-Eisenstein mit aufsitzenden, ziemlich großen Goldoctaëdern; ich brachte daher, um die Umwandlung des Eisenkieses in Brauneisenstein, mit Beibehaltung der Form, und die Ablagerung des Goldes auf demselben in fester Gestalt zu versuchen, einen Eisenkieskrystall an der Spitze eines Golddrahtes in eine Goldauflösung des obigen Apparats. Hier erfolgte nun allerdings die Abscheidung des Goldes auf dem Eisenkieswürfel, allein dieser selbst wurde weder auf der Oberfläche, noch im Innern dabei verändert und das Gold lagerte sich zwar darauf ab, jedoch größtentheils in lockerer Gestalt und nur wenig in Form fester metallisch glänzender Blättchen.

VIII.

Magnetische Reaction des Platins.

In diesen Tagen besuchte mich ein sehr unterrichteter Gutsbesitzer aus Volhynien, Hr. Baron v. Chaudoir, aus Petersburg kommend, und zeigte mir ein Stück Platinerz von der Gröfse einer Wallnufs, das beide magnetische Pole hatte. Der Magnetismus desselben war so stark, dafs eine Nähnadel von mittlerer Gröfse davon angezogen und eine Magnetnadel aus einer gewissen Entfernung in Schwingung versetzt wurde. In der Sammlung des Kaiserl. Bergcadettencorps zu St. Petersburg, wo ich viele solche Platinmassen von der Gröfse einer Haselnufs bis zu der eines Hühnereyes gesehen habe, soll man an mehreren (nicht an allen) Stücken diese Eigenschaft seit Kurzem bemerkt haben.

Zur Mineralogie und Krystallographie.

1. Ueber Zirkone,

von

August Breithaupt.

Seit sechs Jahren kenne ich unter den Zirkonen des *Werner'schen* Museums eine Abänderung, die durch auffallend niedriges Gewicht von allen übrigen sehr abweicht. Vor zwei Jahren hatte ich Veranlassung an einem dazu geeigneten Krystall alle Winkel eines anderen Zirkons zu untersuchen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, daß es wahre tetragonale Pyramiden gebe. Ich fand hierbei eine Abmessung, welche von der verschieden ist, die wir durch Herrn *Mohs* kennen gelernt haben. Von nun an hatte ich doppelte Veranlassung eine mehr umfassende Untersuchung der Zirkone vorzunehmen, welche in diesem Jahre zur Ausführung kam. Als Resultat sehe man folgende Verschiedenheiten an:

1.

Eumetrischer Zirkon.

Dieser zeigt Demantglanz.

Er findet sich von weissen, blafsgelben, gelblich-grauen und braunen Farben. Ich sah auch einen pistaciengrünen Krystall.

Vom Durchsichtigen wechselt er bis zu dem an den Kanten Durchscheinenden.

Primärform: brachyaxe tetragonale Pyramide
mit folgenden gefundenen:

123° 24' an Polkanten
84 11½ „ Basekanten

oder nach der Progressions-Theorie bei $P = \frac{33}{8} O$
berechneten Abmessungen:

123° 24' 14,6'' an Polkanten
84 11 55,3 „ Basekanten.

Die Spaltbarkeit ist, jedoch meist nur in Spuren,
sowohl nach der primären Pyramide, als nach dem pri-
mären Prisma zu bemerken.

Härte = 9½ bis 10.

Spec. Gewicht = 4,6106 ein kleiner Krystall, zum	} sämtlich aus Zeilan.
Wägen eigentlich zu	
wenig	
4,6685 drei gemessene braune	
Krystalle	
4,6969 zwei dergleichen	
4,7000 ganz kleine bauchige Krystalle	
aus Zirkon-Granit von Miask.	
4,7186 ein geschliffener Stein aus Zeilan.	
4,7220 ein größerer bauchiger Krystall	
von Miask.	

Die zeilanischen Abänderungen lassen sich meist
sehr gut messen, daher auch der obige specifische Na-
me, weniger gut die sibirischen. — Die erste Wägung
ist wohl nur als eine annähernde anzusehen, und es
wäre bei den Gränzen 4,66 bis 4,72 die Differenz 0,06
für ein im Allgemeinen schon sehr hohes Gewicht nicht
zu groß.

Der eumetrische Zirkon aus Sibirien erscheint
stets in bauchigen Krystallen. Ich sah ihn zuerst in
Quarz inne liegend, späterhin in Granit ohne allen
Quarz, wovon der Felsit weißse Farbe und das speci-

fische Gewicht 2,5600 hat und höchst wahrscheinlich zu der pegmatischen Specie gehört, ganz gewiß aber orthoklastisch ist.

2.

Hyacinth.

Den sogenannten Hyacinth habe ich noch in keinem Exemplar, was zu genauen Messungen geeignet wäre, auffinden können; seinem Gewichte nach wäre er aber mit dem eumetrischen Zirkon in Uebereinstimmung. Ich fand dasselbe in den reinsten schönsten Krystallen von hochrother Farbe = 4,6621.

3.

Meroxener Zirkon.

Sein Demantglanz nähert sich oft schon stark dem Glasglanze.

Seine gewöhnlichen Farben sind trübe braune; doch fällt er auch ins Weiße und Grüne.

Von allen Graden des Durchlassens der Lichtstrahlen.

Primärform: brachyaxe tetragonale Pyramide mit folgenden gefundenen:

125° 19' an Polkanten
84 20 an Basekanten

oder nach der Progections-Theorie bei $\frac{461}{216} O$ berechneten Abmessungen:

123° 19' 54,6 an Polkanten
84 19 12 „ Basekanten.

Die Spaltbarkeit verhält sich wie bei der vorigen Specie, nur ist sie hier zuweilen etwas deutlicher.

Härte = $9\frac{1}{2}$.

Spec. Gew. = 4,488 drei Kryställchen von Friedrichswärn.

4,491 eine Partie länglicher Kryställchen von Miask.

4,505 Varietät von der Saualpe, nach Herrn Mohs.

Die obigen Winkel wurden, eine Minute auf oder ab, eben so von Herrn *Kupffer* und von mir gefunden. Herr *Kupffer* hat die Abänderung nicht angegeben, welche ihm zur Untersuchung gedient. Ich habe den Zirkon aus dem norwegischen Zirkon-Sienit und den aus dem einen sibirischen Zirkon-Granit mit der *Mohs*-ischen Angabe übereinstimmend gefunden; am häufigsten fand ich den Endspitzenwinkel $= 95^{\circ} 41'$. Der Felsit dieses Granits ist der tetartine und wiegt 2,619; es ist derselbe, in welchem auch der Monazit gefunden wird (m. s. dieses Jahrb. 1829. H. 3. S. 302).

4.

Unbestimmte Zirkone aus Zeilan.

Ein Exemplar von sehr abweichender Farbe, einer Art Spangrün, hatte das spec. Gewicht $= 4,218$.

Der gemeinste Zeilanische Zirkon ist wahrscheinlich der von grünlich grauer und schmutzig grüner Farbe, gewöhnlich durchsichtig, wenigstens nie bis undurchsichtig. Ich habe sechs Steine in sechs einzelnen Wägungen auf ihr Gewicht geprüft und die Grenzen von 4,125 bis 4,194 gefunden. Dieser Zirkon hat nur noch Quarzhärte. Die Krystalle davon gestatteten bloß Messung mit dem Hand-Goniometer und dürften, hiernach zu urtheilen, wenig von den Winkeln der obigen zwei Specien abweichen.

5.

Olizoner Zirkon.

Dieser zeigt Glasglanz.

Die Farbe ist pech- oder gräulichschwarz, selten ganz dunkel grau.

Stets undurchsichtig.

Primärform: brachyaxe tetragonale Pyramide, in ihren Dimensionen der obigen Specien nahe kommend. Die Krystalle waren nur mit dem Hand-Goniometer zu prüfen. Meist nur in kleinen Geschieben.

Spaltbarkeit kaum wahrzunehmen, gewöhnlich muscheliger Bruch.

In manchen Exemplaren ist dagegen eine äußerst zarte schalige Zusammensetzung nach allen Flächen der Pyramide und des damit parallelen Prisma's zu bemerken. Die Zusammensetzungsflächen sind sehr miteinander verwachsen.

Die Härte ist nur 8 bis 8½.

Das specifische Gewicht nach sieben einzelnen Wägungen verschiedener Individuen 3,987 bis 4,032. Sämmtlich von Zeilan.

Die geringen Grade der Härte und des Gewichts gestatten jeden Falls den mineralogischen Unterschied als Specie, und haben auch den Namen veranlaßt.

6.

S c h l u ß.

Aus dem Aufgezählten ergiebt sich, wie unzureichend die mineralogische Kenntniß der Zirkone bisher war. Wird die chemische davon anders seyn? Kann man sich Gewichtsverschiedenheiten wie 4,72 und 3,98 als etwas Zufälliges denken? Ich weiß auf solche Fragen nur mit Kopfschütteln zu antworten.

Freiberg im September 1830.

2. Ueber Beryll und Smaragd,

von

A. Breithaupt.

Aus nun schon mehrjährigen Erfahrungen des Krystallmessens ging das Ergebniss hervor, dass manche ehemalige Specie der sogenannten Edelsteine in eine Reihe von einzelnen Specien zerfalle, welche sich bald mehr, bald weniger nahe stehen. Ein solches Ergebniss, wie es schon bei Zirkon nachgewiesen ist, wird sich, wie ich späterhin zu zeigen gedenke, bei Quarz, Korund und in vorzüglichem Grade bei Topas wiederholen. Ich vermuthete darum auch, dass sich wohl eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Beryll und Smaragd auffinden lassen werde, da man im Stande ist, nach anderen, wenn auch für zufällig zu nehmenden Erscheinungen, diese beiden leicht von einander zu unterscheiden. Ich konnte drei Beryll-Krystalle verschiedener Farben und vier Smaragd-Krystalle zur Prüfung anwenden, und diese waren sämmtlich zu den genauesten Messungen vortrefflich geeignet. Eine grosse Anzahl von Beobachtungen liess Folgendes resultiren:

1) Die Beryll- und Smaragd-Krystalle haben nur einerlei Abmessung.

2) Die als hexagonale Pyramiden erscheinenden Gestalten sind wirklich dergleichen.

3) Die hauptsächlich untersuchte Gestalt $\frac{1}{4}P$ gab in ihrer Neigung gegen die Basis $150^{\circ} 7'$, die Polkanten dieser Gestalt aber $151^{\circ} 9'$, also genau wie solche von Herrn Mohs angegeben worden, auf die ich aber gleich nochmals zurückkommen werde.

Das erste dieser Resultate ist gegen meine Erwar-

tung, aber in sofern erfreulich, als wir es bei diesem Geschlechte nicht mit delicatesen Unterschieden zu thun haben. Auf das zweite Resultat, welches sich übrigens erwarten liefs, werde ich ein andermal zurückkommen. Das dritte gewährt einen sehr einfachen Theilwerth nach der Projections-Theorie. Es ist nämlich:

P = der primären makroaxen Pyramide, deren Flächen existiren, aber noch nicht in Zeichnungen mit aufgenommen sind;

= $\frac{1}{3} D$ wenn dieser Buchstabe das Dihexaëder bezeichnet (m. s. dieses Jahrb. 1828. H. 2. S. 124).

= $125^{\circ} 25' 21,4$ an Polkanten
 $132 \ 58 \ 5,4$ „ Basekanten.

$\frac{1}{2} P$ = der Pyramide halber Axenlänge, in Zeichnungen die u -Flächen,

= $135^{\circ} 40' 59,6$ an Polkanten
 $97 \ 56 \ 5,5$ „ Basekanten.

$\frac{1}{4} P$ = der Pyramide viertelfacher Axenlänge, in Zeichnungen die P -Flächen;

= $151^{\circ} \ 9' \ 13,6''$ an Polkanten,
 $59 \ 45 \ 24,6$ „ Basekanten.

Wenn ich nun früher und noch in meiner in diesem Jahr erschienenen *Uebersicht des Mineral-Systems* S. 56 einen anderen Theilwerth, als den $\frac{1}{3} D$ angegeben, und mich hierbei ebenfalls auf *Mohs'sche* Messungen berufen habe: so bedarf dieser Widerspruch noch einer Erläuterung. Früher hatte ich die Primärform nach der Gestalt $\frac{1}{2} P = u$ berechnet, wie sie in dem *Mohs'schen* Grundrisse Th. II. S. 362 steht. Als ich nun vor Kurzem meine angeführten Messungen hauptsächlich mit der Gestalt $\frac{1}{4} P = P$ vorgenommen hatte, verglich ich alsdann wieder die *Mohs'sche* Angabe, bevor ich noch an die Ableitung durchs Rechnen ging, und fand diese letzte Gestalt zu meinem Erstaunen wieder im

Einklänge mit meinen Beobachtungen. Mir ist nun auch kein Zweifel übrig, daß es dieselbe Gestalt war, welche Herrn Mohs zur Bestimmung gedient. Die anderen Gestalten hat Hr. Mohs nur aus dieser, aber falsch berechnet. Er mußte z. B. für u $97^{\circ} 55'$ oder noch genauer $97^{\circ} 55\frac{1}{2}'$ erhalten, wovon er jedoch $98^{\circ} 2'$ angegeben u. s. w. Diese Abweichungen können keine Druckfehler, es müssen Rechnungsfehler seyn, dergleichen ich schon viele störende in der Mohs'schen Mineralogie getroffen habe. Auch sollte nie unterlassen werden, bei einer Reihe von Gestalten, welche einer Specie zukommen, anzugeben, welche Gestalt und welcher Winkel daran eigentlich gemessen worden sind.

Freiberg im September 1830.

3. Ueber neue Abtheilungen hexagonaler Gestalten, namentlich über die Tritoëdrie des haplotypen Apatit's,

von

A. Breithaupt.

Aus früheren Untersuchungen der hexagonalen Gestalten gingen, außer den allbekannten holoëdrischen und hemiëdrischen Abtheilungen, bereits die diplohemieëdrische der Quarze und

die triplohektoëdrische der Turmaline als neue Abtheilungen der hexagonalen Krystallisations-Ordnung hervor. Es mußte nun viel daran liegen, zu zeigen, daß irgend eine Mineralsubstanz wirklich ächte hexagonale Pyramiden habe; denn bisher sind diese Gestalten wahrscheinlich immer nur ohne Untersuchung angenommen worden. Bei Bekanntmachung

jener neuen Gesetze hatte ich vergleichsweise den Apatit als Beispiel der Holoëdrie angeführt, wo sich Pyramiden fänden; freilich unter der Voraussetzung, daß dem so seyn möge. Allein seitdem ich Krystalle dieser Substanz selbst untersuchte, ergaben sich Verhältnisse, die gegen alle Erwartung waren. An zwei Individuen des schönen *haplotypen Apatit's* von Ehrenfriedersdorf, die zu Messungen angingen, hatte ich (nun schon vor längerer Zeit) ein und dasselbe Gesetz, aber ein neues wahrgenommen. Da jedoch einige Flächen jener Krystalle nicht ganz so spiegelten als die meisten übrigen, so traute ich nicht und suchte nach anderen Stücken, bei welchen jeder Zweifel gehoben werden könne. Endlich war ich so glücklich ein Kryställchen zu erlangen, das jeden Wunsch des Krystallometers befriedigte. Ich verdanke es der Güte des Hrn. geheime Kabinets-Raths, Ritters *Heyer*. Die daran gefundenen Winkel ließen das früher entdeckte Gesetz mit den specifischen Neigungen vollkommen bestätigen,

Ich fand an dem erwähnten Krystalle (Taf. V. Fig. 1 und 2) folgende Größen, für welche jede der angeführten Kanten (natürlich auch die an sich ganz gleichen) zweimal, zwei nebeneinander liegende Kanten βP und γP aber, wegen ihrer Näherung, dreimal centrirt wurden. Da sich's aber eigentlich um die Kenntniß der Neigungen von α , β und γ handelte, und diese gegen Basis und gegen Prisma gemessen wurden: so verdoppelt sich gewissermaßen die Zahl der Centrirungen für diese Winkel. Da endlich jede jener Flächen an einem Ende zweimal auftritt: so vervierfacht sich eigentlich die Zahl der Centrirungen und steigt für

die Neigungen gegen die Axe auf acht. Die Beobachtungen nahm ich bei Centrirung jeder Kante 5, 9 oder 13fach, je nachdem die ersten fünf oder die ersten neun untereinander schon gut stimmten oder nicht.

P auf M	$= 90^\circ 0'$	mit 2 Minuten weniger und $2\frac{1}{2}$ Minuten mehr
M „ „	$= 120 \quad 0$	„ 2 „ „ 8 „ „
α „ „	$= 112 \quad 48$	„ $2\frac{1}{2}$ „ „ oder mehr
β „ „	$P = 157 \quad 12$	„ 1 „ „ „
β „ „	$M = 119 \quad 0$	„ 3 „ „ „
„ „ „	$P = 157 \quad 0$	„ 2 „ „ „
γ „ „	$M = 113 \quad 5$	„ 2 „ „ „
„ „ „	$P = 156 \quad 56$	„ 1 „ „ „

Die Differenzen der Beobachtungen an den früher gemessenen zwei Krystallen waren nur zum geringen Theil etwas gröfser, namentlich bei Messungen auf M -Flächen. Dafs P auf M rechtwinkelig stehe, ergab sich nicht allein mittelbar aus den übrigen terminalen Abmessungen, sondern auch unmittelbar am abgebrochenen Ende, wo P als Spaltungsfläche mefsbar war. Von den prismatischen Kanten wählte ich nur drei neben einander liegende zur Messung, und zwei davon gaben vorzüglich genügende Resultate. Es entsprechen ferner die Polkanten den aus der Neigung der Flächen gegen die Axe berechneten Werthen (m. s. unten). Da jedoch die Differenzen der einzelnen Gestalten hierbei weniger grofs erscheinen können, so glaubte ich verhältnifsmäfsig auf diese Neigungen (an den Polkanten) weniger achten zu dürfen.

Die Flächen α , β und γ bilden die Gestalt von *viertelfacher Axenlänge*, im Vergleiche mit der combinirten Primärform. Die von *halber Axenlänge* kann man a , b und c , und die von *ganzer* A , B und C bezeichnen. Von jeder dieser Gestalten sind die Flächen

gewöhnlich ungleich ausgedehnt, aber dieses gilt besonders von den prismatischen, bei welchen oft diejenigen, welche mit α , a und A und β , b und B horizontale Combinations-Kanten bilden, gröfser als die beiden übrigen sind, und somit ein rhombisches Prisma von $120^\circ 0$ und $60^\circ 0'$ andeuten (Taf. V. Fig. 2).

Die gefundenen Winkel mit der merkwürdigen Eigenthümlichkeit, daß *je zwei terminale Flächen in den angegebenen Richtungen eine gleiche Neigung gegen die Axe haben*, geben auf das Deutlichste zu erkennen, daß hier das Symmetrie-Gesetz *eine Verbindung der hexagonalen Krystallisations-Ordnung mit der hemirhombischen sey*. Mit jener hat es die Werthe der gerade angesetzten Basis und der Prismen, mit diesem die Werthe der terminalen Flächen gemein. Was nun sonst bei dem *haplotypen Apatit* für eine einfache Gestalt der hexagonalen Pyramide gehalten wurde, das erscheint als eine *Combination aus drei Theilgestalten*. Werden nämlich die α -Flächen als die einer *vorderen rhombischen Hemipyramide* angesehen, so sind dann die β -Flächen die einer *hinteren rhombischen Hemipyramide*, und die γ -Flächen die eines *Doma zur Brachydiagonale* mit halber Makrodiagonale, oder — was dasselbe ist — bei ganzer Makrodiagonale mit doppelter Hauptaxe. Doch ist dabei ein Umstand sehr merkwürdig und eigenthümlich, der nie übersehen werden möge: *es folgt die Abmessung keiner dieser drei Theilgestalten aus der Kenntniss der Abmessungen der zwei übrigen*. Hierin ist ein Unterschied von der reinen und eigentlichen hemirhombischen Ordnung begründet. Wäre es wie bei dieser, so müßte der Werth von γ zwischen die Werthe von α und β fallen; er übersteigt

aber den Werth von β . Ein anderer, nicht unwichtig scheinender, Umstand ist der, daß die *Hemipyramiden in der Richtung der Makrodiagonale* als solche erscheinen, indem wir für sie eine rhombische Basis von 12° annehmen müssen; denn es liesse sich auch die brachydiagonale Richtung dafür als eine mögliche denken.

Die Bezeichnung der drei Gestalten würde nun, hemirhombisch betrachtet, folgende seyn:

$$\frac{1}{2}K = \left\{ \begin{array}{l} + \frac{1}{2}P = a \\ - \frac{1}{2}P = \beta \\ \frac{1}{2}P_{\infty} = \gamma \end{array} \right\} = r \text{ in den Zeichnungen anderer.}$$

$$\frac{1}{2}K = \left\{ \begin{array}{l} + \frac{1}{2}P = a \\ - \frac{1}{2}P = b \\ P_{\infty} = c \end{array} \right\} = x \text{ in den Zeichnungen anderer.}$$

$$K = \left\{ \begin{array}{l} + P = A \\ - P = B \\ 2P_{\infty} = C \end{array} \right\} = z \text{ in den Zeichnungen anderer.}$$

Wie alle übrigen Gestalten des haplotypen Apatit's zu bezeichnen sind, das weiß der Krystallograph aus dem Symmetrie-Gesetz, hier namentlich aus dem Parallelismus der Combinations-Kanten zu bestimmen.

Es ist recht erfreulich, daß die gefundenen Winkel gewissen Werthen der Progressions-Theorie sehr genau entsprechen. Ist D das Zeichen für das regelmäßige Dihexaëder: so folgt $\frac{1}{2}D$ für des Dihexaëders halber und $\frac{1}{4}D$ für des Dihexaëders viertelfacher Axenlänge. Da bei den Apatiten die vollkommenste Spaltungsrichtung die basische ist, so dienen makroaxe Flächen, mithin die A , B und C bezeichneten im vorliegenden Falle zur *Primärform*. Hier wollen wir aber neben den durch Messung erhaltenen Werthen für α , β und γ die berechneten progressionalen aufstellen.

Neigung gegen die Basis

gemessen

berechnet

$$\alpha = 22^\circ 48' \dots 22^\circ 47' 55,5 \text{ bei } \frac{107}{90} \cdot + \frac{4}{12} D = \frac{107}{90} \cdot + \frac{4}{12} D \text{ Theilwerth}$$

$$\beta = 23 \quad 0 \dots 22 \quad 59 \quad 23 \quad ,, \quad \frac{6}{5} \cdot - \frac{4}{12} D = \frac{6}{5} \cdot - \frac{4}{12} D \quad ,,$$

$$\gamma = 23 \quad 5 \dots 23 \quad 5 \quad 6,5 \quad ,, \quad \frac{217}{180} \cdot \frac{4}{12} D = \frac{217}{180} \cdot \frac{4}{12} D \quad ,,$$

wobei die über und unter den größeren Querstrichen stehenden Bruchzahlen die Zahl der Flächen eines Di-hexaëders bezeichnen. Uebrigens gewiß eine sehr nahe Uebereinstimmung! Auch bin ich überzeugt, daß in den oben angegebenen Abmessungen von α , β und γ gegen P nur innerhalb der Gränzen einer Minute gefehlt worden seyn könne, wenn irgendwo eine Correction nöthig wird.

Daß die Differenzen der Theilgestalten nicht so unbedeutend sind, als sie vielleicht Manchem für's Erste erscheinen mögen, geht aus folgenden Vergleichen hervor. Gesetzt, man hätte die Neigung der Fläche γ genau bestimmt und daraus eine hexagonale Pyramide berechnet: so würde die Neigung ihrer Flächen an den Basekanten $46^\circ 10'$ betragen. Hätte man hingegen aus der eben so genau bestimmten Fläche α eine Pyramide berechnet: so würden deren Basekanten $45^\circ 36'$, mithin $0^\circ 34'$ weniger als vorige betragen! Bei der Gestalt von halber Axenlänge und deren Flächen a und c stiege die Differenz solcher Winkel auf $0^\circ 47\frac{1}{2}'$!

Hier folgt die genaue Berechnung der drei wichtigsten Combinationen des *haplotypen Apatit's*.

1) Bei der Primärform = K :

A	gegen die Axe	=	30° 44' 33,5''	
B	„ „ „	=	30 30 32,7	
C	„ „ „	=	30 23 35,7	
A	auf A	=	129 6 21,6	an der Polkante
B	„ B	=	128 57 59	„ „ „
C	„ „	=	128 56 0,6	„ „ „
A	„ „	=	118 44 53,8	an der Basekante
C	„ C	=	119 12 48,6	„ „ „

2) Bei der Combination $\frac{1}{2} K$:

a	gegen die Axe	=	49° 56' 59''	
b	„ „ „	=	49 41 4,5*)	
c	„ „ „	=	49 33 13,6	
a	auf a	=	142 27 53,6	an der Polkante
b	„ b	=	142 15 3,2	„ „ „
c	„ „	=	142 11 52,2	„ „ „
a	„ „	=	99 38 3,5	an der Basekante
c	„ c	=	99 6 27,2	„ „ „

3) Bei der Combination $\frac{1}{3} K$:

α	gegen die Axe	=	67° 12' 4,5''	
β	„ „ „	=	67 0 37	
γ	„ „ „	=	66 54 53,5	
α	auf α	=	157 39 28,4	an der Polkante
β	„ β	=	157 28 39	„ „ „
γ	„ „	=	157 25 41,9	„ „ „
α	„ „	=	45 47 18,5	an der Basekante
γ	„ γ	=	46 10 13	„ „ „

Es fragt sich nun, wie die erwähnten Combinationen, welche bisher für hexagonale Pyramiden gehalten wurden, und wie die neue Abtheilung der

*) Herr G. Rose, der vor einigen Jahren verschiedene Abmessungen der Apatite und Blei-Späthe bekannt gemacht hat, (vgl. Poggendorff's Ann. d. Physik 1827. H. 2. S. 213) giebt diesen Winkel zu 49° 41 $\frac{1}{2}$ ', an. Jener Mineralog kann nur eine oder zwei, aber nicht alle sechs, an einem Pole liegenden Flächen gemessen haben — ein Verfahren, welches, bis zu einer gewissen Zeit, uns allen auszureichen schien.

hexagonalen Ordnung zu benennen seyen? In Uebereinstimmung mit früher erörterten Fällen wird eine solche Gestalt ein *hexagon-pyramidenähnliches Triploëder*, und die Abtheilung die *tritoëdrische* heißen; denn von dem mittleren horizontalen Querschnitt eines solchen Triploëders laufen immer nur zwei Flächen, $\frac{2}{3} = \frac{1}{3}$ aller (also drittelflächig) mit gleicher Neigung dem Pole zu.

Vor der Hand ist schon die eine Thatsache, deren Auffindung hier mit den nöthigen Erklärungen niedergelegt werden sollte, merkwürdig genug. Sie wird dieses noch mehr von einer andern Seite, wenn wir bedenken, wie sonderbarer Weise gerade in der Krystallisation derjenigen Substanz, die hauptsächlich aus phosphorsaurer Kalkerde besteht, nun ein bestimmtes *Vorn* und *Hinten* unterschieden werden könne, so, wie sich's tausendfältig in dem Knochenbaue des organischen Reichs der Thiere wiederholt. Man kann nicht wissen, welchen Einfluß die nähere chemische Kenntniß der weniger oder mehr symmetrischen Krystalle, bei denen Richtungen existiren, welche sich vollkommen mit den menschlichen vergleichen lassen, auf die Behandlung der unsymmetrischen der abnormen Knochengengerüste der Menschen einst haben können.

Dafs jedoch die *hexagonale Pyramide* als einfache raumumschließende Gestalt, als holoëdrische Primärform existire, habe ich, durch nicht weniger mühsame Messungen, an *Beryll-* und *Smaragd-Krystallen* erwiesen (s. oben S. 421 ff.).

Noch glaube ich bemerken zu müssen, dafs bei anderen Apatiten und bei den hexagonalen Blei-Spä-

then, theils dasselbe Gesetz der Tritoëdrie, jedoch mit anderen Dimensionen wiederkehrt, theils ein neues auftritt, nach welchem fünferlei Werthe der sechs Flächen, wie die sechs Buchstaben, (Taf. V. Fig. 3) also Felsit-ähnlich, und in der durch den Pfeil bezeichneten Folge des Steilerwerdens zu existiren scheinen. Diese hexagon-pyramidenähnliche Combination wäre ein Pentaploëder, ein Fünferleiflächner, und die Abtheilung eine tritotetraplohektoëdrische, eine drittelviererleisechstelflächige, mithin von gemischtem Grade der Symmetrie. Aus der alternirenden Hälfte des vorigen pyramidenähnlichen Triploëders wie aus der dieses Pentaploëders wird allemal ein rhomboëderähnliches Triploëder erhalten. Wir ersehen also eine Analogie mit Turmalinen.

Es ist mir ferner nicht mehr zweifelhaft, daß es einen schwarzen Turnalin (eine neue auch durch ihre Eigenschwere merkwürdige Specie) gebe, wo zwei rhomboëdrische Flächen eines Endes wirklich eine ganz gleiche Neigung gegen die Hauptaxe haben, die von der Neigung der dritten Fläche ungewöhnlich viel abweicht. Hier treten also zweierlei Flächenwerthe auf, wie es die drei Buchstaben α , a und b andeuten, (Taf. V. Fig. 4) wobei sich wieder in sofern eine Analogie mit dem haplotypen Apatit aufdrängt, als beide hemirhombisch erscheinen; dieser Turmalin ist jedoch rein hemirhombisch. Hier haben wir ein rhomboëderähnliches Diploëder und die krystallographische Abtheilung wäre die tritohektoëdrische, also abermals eine von gemischter Symmetrie.

Ueber alles dieses müssen die letzten Bestätigungen und die speciellen Angaben bis dahin ausgesetzt

bleiben, wo sich meine Augen von dem angestregten Messen erholt haben werden, um die Ummessungen so zu vermehren, als es die Wichtigkeit des Gegenstandes nöthig macht. Nur wer ähnliche Untersuchungen gemacht hat, weiß, welche Mühe, Ausdauer und Zeit dabei erfordert werden. Ohnehin habe ich auch noch andere Ergebnisse des Krystallmessens bekannt zu machen.

Mit dieser Abhandlung kann man in gewisser Art eine neue übersichtliche Darstellung der Neigungs-Gesetze hexagonaler Krystallisationen als vorläufig geschlossen betrachten. Die Untersuchungen selbst sind das freilich nicht, und dürfen es nicht seyn. Namentlich bin ich mit einer großen Arbeit über den Quarz beschäftigt, bei der ich voranzusehen glaube, daß sie ungefähr noch zwei bis drei Jahre dauern könne. So weit ich aber hierin vorgerückt bin, findet sich das ausgesprochene Gesetz der Diplohemiedrie bestätigt.

Ungeachtet aller neu aufgefundenen Verschiedenheiten der hexagonalen Krystallisations-Ordnung hat sich die Benennung „hexagonal,“ welche einzig von der Gleichwinkeligkeit einer gerade angesetzten Basis hergenommen war, zur Beibehaltung schicklich erwiesen. Wenn sich's mit anderen Nomenklaturen dafür nicht so verhält, ja sogar dabei wirkliche Unrichtigkeiten vorkommen, so kann das nicht meine Sache, noch weniger mir als Schuld anzurechnen seyn.

Nächstens komme ich nun an die Bekanntmachung der neuen Modificationen der tetragonalen Krystallisations-Ordnung; und dann dürfte sich's mit dem Namen „tetragonal“ ähnlich verhalten.

Freiberg im October 1830.

Zur Elektricitäts - Lehre.

Beschreibung eines Thermo - Multiplicators oder elektrischen Thermoskops,

von

Leop. Nobili.)*

Als ich zum ersten Male meines Galvanometers mit zwei Nadeln Erwähnung that, führte ich auch mehrere Versuche an, welche als Belege für die Empfindlichkeit dieses Instrumentes dienen konnten. Unter anderen Resultaten erwähnte ich auch, daß es hinreichend sey, eines der Glieder eines thermoëlektrischen Elements zwei Grade über die umgebende Temperatur zu erwärmen, um an dem magnetischen Zeiger eine Abweichung von 15 bis 20 Grad hervorzubringen.**)

Seit dieser Zeit erschien es mir möglich, daß ein nach allen Regeln construirter Galvanometer ein Differential-Thermometer von äußerster Genauigkeit werden könne. Abgehalten durch andere Beschäftigungen, konnte ich erst im Laufe dieses Sommers mit Ernst an die Construction eines solchen Instruments denken. Ich bin nach mehreren Versuchen bei der nachfolgenden Einrichtung stehen geblieben; sie bietet mehrere Vortheile dar und zeichnet sich durch eine Empfind-

*) Aus der *Biblioth. univers.*, Jul. 1830. S. 225 ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

**) *Bibl. univ.* T. XXIX. S. 124; auch *Jahrb.* 1825. III. 254.

lichkeit aus, welche die des metallischen Thermometers von *Bréguet* noch übertrifft.

Das Instrument selbst besteht aus zwei Haupttheilen, nämlich aus einem Galvanometer mit zwei Nadeln, und einer thermometrischen Kapsel SS (Taf. V. Fig. 5). Die Gestalt des Galvanometers weicht wenig von der meiner tragbaren Galvanometer ab, die Hauptabweichung findet bei dem Rahmen Statt; es besitzt dieser nämlich eigenthümliche Dimensionen und ist bestimmt von einem kürzeren Draht umwickelt zu werden, als derjenige ist, welcher die gewöhnlichen Rahmen umgiebt. Die Kapsel SS enthält eine thermoëlektrische Säule, welche aus sechs Elementen von Wismuth und Antimon besteht. Fig. 6 stellt diese Elemente in einer Linie dar; in der Wirklichkeit sind sie aber in Form eines Kranzes geordnet, um in die Kapsel SS eingesetzt werden zu können. Man erblickt auf der Zeichnung nur die ungleichparigen Glieder 1, 3, 5 u. s. f.; die gleichparigen 2, 4, 6 u. s. f. sind durch die Kapsel verdeckt und können nicht gesehen werden, weil sie mit Kitt umgeben sind; die oberen Gliederenden erheben sich zwei bis drei Linien über den Kitt.

Die äußersten Enden der Kette sind an zwei Ansätze angelöthet, welche aus der Kapsel SS hervorragen und durch die Drähte, womit sie mit den Enden des Multiplikators verbunden sind, zur Schließung des Kreises dienen. Alle Ansätze bestehen aus Kupfer, gleich wie der Draht des Galvanometers. Die Kapsel ist so geformt, daß sie nach Willkühr auf den Galvanometer gestellt werden kann. Man kann alsdann das Instrument in jedweden Recipienten einsetzen, z. B. unter die pneumatischen Glocke, wobei man in die-

sem letzteren Falle die im Augenblicke der Evacuation, Statt findende Erkältung beobachten kann. Alle ungleichparigen Glieder 1, 3 und 5 der Elemente der Kapsel stehen in unmittelbarer Berührung mit der Luft der Glocke und erkälten sich beim ersten Stempelzuge, während die mit Kitt bedeckten unteren Gliederenden keine Temperaturerniedrigungen erleiden; es entsteht dadurch ein elektrischer Strom, welcher nach der gewöhnlichen Weise auf die magnetischen Nadeln des Galvanometers wirkt. Dieser Versuch läßt sich auch anstellen, wenn man den Galvanometer außer der Glocke hält; es reicht hin, daß die Kapsel, welche die thermoelektrische Kette einschließt, sich darunter befinde.

Es bietet dieses eben beschriebene Instrument mehrere Vorzüge vor den bisher bekannten Thermometern dar.

1) Seine Empfindlichkeit ist gegen 15 bis 20mal größer, als die des Thermometers von *Bréguet*. Eine Bewegung von zwei Graden bei der Nadel dieses letzteren entspricht einem Bogen von $30 - 40^\circ$ in dem Multiplicator. Um einigermaßen eine Vorstellung von dem Unterschied in der Empfindlichkeit dieser beiden Thermometer zu geben, erwähne ich nur, daß, wenn man dieselbe Person abwechselnd auf die *Bréguet'sche* Spirale und auf die Kapsel SS hauchen läßt, hierdurch bei der Nadel des ersteren Instruments eine Bewegung von 10 bis 12° hervorgebracht wird, während die des zweiten einen Bogen von 150° und darüber umschreibt.

2) Der Zeiger des Thermo-Multiplicators befindet sich auf der einen Seite und der thermometrische Körper auf der anderen Seite. Dieser Körper, d. h.

die Kette der Kapsel SS, kann in jeder beliebigen Entfernung von dem Galvanometer gestellt werden; es reicht hin, die Verbindung mittelst Drähte von schicklicher Länge zu erhalten. Diese Trennung kann in mehreren Fällen nützlich seyn, z. B. bei feinen Versuchen, wo der Beobachter fürchten könnte, durch seine eigene Wärme eine Aenderung der Resultate hervorzubringen.

3) Man kann mittelst der gewöhnlichen Thermometer die Temperatur im Inneren eines Gefäßes nur dann bestimmen, wenn dasselbe so durchsichtig ist, daß man die Theilung des eingeschlossenen Thermometers von Außen erkennen kann. Dieses Erforderniß findet bei dem Thermo-Multiplicator durchaus nicht Statt. Man stellt die Kapsel SS in den durchsichtigen Recipienten, und der Galvanometer bleibt außen, an einem für den Beobachter schicklichen Orte.

4) Der in der Kapsel SS eingeschlossene thermometrische Körper kann unter allen Umständen angewandt werden, da er dem Zerschneiden oder dem Verrücken nicht unterworfen ist. Man kann z. B. mittelst eines Blasebalgs einen Luftzug gegen ein oder mehrere Elemente der Kette richten, wenn man beobachten will, ob in diesem Fall eine Wärme-Entwicklung Statt findet. Das *Bréguet'sche* Thermometer eignet sich nicht zu diesem Versuche und eben so wenig zu anderen ähnlicher Art.

5) Man weiß noch nicht, ob bei der Compression des Wassers eine augenblickliche Wärme-Entwicklung Statt findet. In den Versuchen, welche die Herren *Colladon* und *Sturm* in dieser Beziehung anstellten, hat das *Bréguet'sche* Thermometer keine Anzeige hier-

von gegeben. *) Es würde passend seyn, den Versuch mit dem viel empfindlichern Thermo - Multiplicator zu wiederholen.

6) Die Versuche über die Erwärmungskraft der verschiedenen farbigen Strahlen des Sonnenbildes sind noch nicht hinlänglich entscheidend. Es würde nützlich seyn, sie mit dem neuen Instrumente zu wiederholen, welches sich vollkommen zu dieser Art von Beobachtungen eignet; sey es, daß man der Kapsel die beschriebene Gestalt läßt, oder sie nach den Umständen modificirt.

7) Das Instrument kann mit Vortheil bei allen jenen Versuchen angewandt werden, welche sich auf das Wesen des strahlenden Wärmestoffs u. s. w. beziehen. Die Gestalt, welche ich der, die thermoëlektrische Kette einschließenden Kapsel gegeben habe, scheint mir für die meisten Versuche die bequemste zu seyn. Diese Construction ist die einfachste; außerdem dürfte es jedoch nicht unpassend seyn, eine Kapsel mit beweglichem Boden zu haben, um nöthigenfalls die gleichparigen Glieder 2, 4 und 6 entblößen und sich derselben ebenso als wie der oberen 1, 3 und 5 bedienen zu können; wenn man die einen oder die anderen der Gliederenden in schmelzendes Eis setzt, so wird man auf einer Seite eine constante Temperatur erhalten, welche in mehreren Fällen die gleichzeitige Anstellung von zwei Versuchen möglich machen wird.

Die Dimensionen des Multiplicators bei diesem Instrumente sind von der Art, daß es unter dem Einflusse der thermoëlektrischen Ströme eine größere Wirkung hervorbringen kann. Das Instrument ist

*) Poggendorff's Ann. B. XII. S. 163.

überdies sehr empfindlich, sogar unter dem Einflusse der hydroelektrischen Ströme; es kann in dieser Beziehung die Anwendung meiner stärkeren Multiplicatoren entbehrlich machen, ausgenommen jedoch in den besonderen Fällen, wo es um sehr genaue Versuche zu thun ist. Um in allen Fällen die größte Wirkung zu erhalten, muß man zwei Galvanometer haben, einen für die hydroelektrischen Strömungen, den anderen für die thermoelektrischen. Wenn man sich nur eines einzigen bedienen will, so muß man den zum Thermo-Multiplicator gehörigen vorziehen; er vereinigt eine größere Anzahl von Vorzügen.

Reggio den 2. December 1829.

Bemerkungen über einige am Thermo-Multiplicator angebrachten Vervollkommnungen.

Indem ich im Vorhergehenden dieses neue Instrument kennenlehre, habe ich unter andern auch nicht unterlassen zu erwähnen, daß man sich dessen mit Erfolge bei den Untersuchungen über den strahlenden Wärmestoff und über die Intensität der erwärmenden Kraft der verschiedenen leuchtenden Strahlen, woraus das Sonnenbild besteht, würde bedienen können; ich habe bemerkt gemacht, daß die gewöhnliche Kapsel zwar zu vielen Versuchen hinreicht, daß man aber auch mehrere andere von verschiedenen Formen, je nachdem es die möglichen Anwendungen erfordern, construiren könne. Die Kette meines Apparats enthält gewöhnlich sechs Elemente aus Wismuth und Antimon, deren abwechselnde Löthungen vollkommen entblöst sind, während die anderen, welche sich alle auf einer und derselben Seite und in dem unte-

nen Theile der Kapsel befinden, ganz in Harz eingesenkt sind. Da nun bei gewissen Versuchen der Fall eintreten kann, daß man abwechselnd oder gleichzeitig mehr oder weniger warme Körper an jenen Löthungen anbringen muß, so habe ich nicht verfehlt bemerklich zu machen, daß es passend seyn würde, eine Kette zu haben, womit man diese Operationen mit Leichtigkeit ausführen könnte.

Wenn eine dieser Kapseln mitten im Zimmer aufgestellt ist, so giebt die obere Fläche der abwechselnd nach den vier Seiten gewandten Kette unzweideutige Beweise von Temperatur-Unterschieden, welche von diesen verschiedenen localen Positionen abhängig sind. Man weiß, daß der Metallglanz ein Hinderniß der Wärme-Absorption ist; es müssen daher natürlicherweise die Löthungen der thermoëlektrischen Kette bei Weitem mehr von den wärmenden Strahlen afficirt werden, wenn man sie mit einer absorptionsfähigen Substanz, z. B. Ruß, überzieht. Dieses findet in der That auch Statt, denn wenn man die Löthungen der Elemente also modificirt, so erhält der Apparat einen neuen Grad von Empfindlichkeit und zeigt, in dem eben angeführten Versuche, die Temperaturunterschiede der Zimmerwände viel besser an. Es haben übrigens neue Untersuchungen noch weiter bewiesen, daß die Empfänglichkeit für die geringste Menge strahlenden Warmestoffs dem Thermo - Multiplicator bis zu einem ungemein auffallenden, ja beinahe unglaublichen Grade mitgetheilt werden kann.

Herr *Macedonio Melloni*, Professor der Physik auf der Universität zu Rom, verschaffte sich einen meiner Thermo - Multiplicatoren mit der gewöhnlichen

Kapsel von sechs Elementen, unterwarf ihn mehreren Prüfungen, und bemerkte bald, daß dieses Instrument, welches alle übrigen von ähnlicher Art übertrifft, wenn es darauf ankommt, durch Berührung die kleinsten Temperaturunterschiede zwischen den Körpern zu entdecken, sich doch in Beziehung auf den strahlenden Wärmestoff nicht so genau beweise. In der Absicht, es in dieser Beziehung wirksamer zu machen, construirte er eine neue, aus sechszehnlosen (*déliés*), gänzlich entblösten und geschwärzten Elementen bestehende Kette, in welcher erstere, in der Gegend der oberen Löthungen, durch eine Art hölzernen Deckels unterstützt wurden, der durchbohrt und mit Kitt überzogen war; die Kapsel, welche sie umgiebt, ist von Metall und mit doppeltem Boden; ein metallischer, konischer Reflector ist an den oberen Theil derselben befestigt; sie steht auf einem Fuß und kann nach jeder beliebigen Richtung gewendet werden.

Diese Construction, woran man den geschickten Physiker erkennt, erfüllt vollkommen ihren Zweck. Wenn man den, vorläufig gegen die Decke eines Saals gerichteten Reflector entblöst: so sieht man sogleich die Nadel des Galvanometers um mehrere Grade abweichen; die Abweichung wechselt mit der mehr oder weniger schrägen Richtung der Spiegelaxe, und zeigt jedesmal denselben Werth wieder, wenn die Axe in die alte Richtung zurückgebracht wird; dieses ist ein Umstand, welcher mit der größten Evidenz darthut, daß die Wirkung lediglich durch die Ausstrahlung der entfernten Mauern und nicht durch den Contact der umgebenden Luft, verursacht wird. Wenn man sämtliche Fensteröffnungen des Saals bis auf

eine einzige verschließt und den Apparat bald gegen das offene Fenster, bald gegen die Mauer wendet: so beschreibt der magnetische Zeiger einen Bogen von 30 bis 60 Graden, die Größe des Locals sey welche sie wolle.

Ein großer Vorzug der metallischen Hülle besteht darin, daß der Beobachter sich dem Apparate nähern kann, ohne fürchten zu dürfen, daß die eigene Wärme seines Körpers die Resultate der Versuche afficire; denn wenn derselbe nur die Vorsicht beobachtet, sich hinter den Boden zu stellen, wenn die Spiegelaxe horizontal ist, so fallen die von ihm ausgehenden Wärme-Strahlen auf die Wände der Kapsel und werden von da zurückgeworfen, ohne auf die Elemente im Inneren einzuwirken. Man kann alsdann die Gegenstände, worauf man die Versuche anstellen will, an die Enden langer, hölzerner Stäbe befestigen und vor den Spiegel bringen. Ein genähtes, und durch die Ausdünstung bis auf *einen* Grad unter der Temperatur des umgebenden Mediums erkältetes, leinenes Tuch, welches auf diese Weise in einer Entfernung von 5 bis 6 Fuß vom Spiegel aufgehängt ist, übt auf die Nadel des Instruments einen sehr bemerklichen Einfluß aus.

Ich habe diese Vervollkommnungen bei der Construction einer zweiten Kette benutzt; ich werde diese künftighin mit meinem ersten Thermo-Multiplikator vereinigen. Diese Kette, bestehend aus 40 Elementen, ist von zwei Seiten vollkommen symmetrisch und demnach auch mit zwei Reflectoren versehen, welche man nach Willkür öffnen und verschließen kann. Diese Symmetrie ist eine wesentliche Bedingung, entweder wenn man sich der beiden Seiten der Kette ohne Un-

terschied bedienen will, oder wenn man zwischen den gleichzeitigen Temperaturen verschiedener Gegenstände Vergleichen anstellen will. Um einen Begriff von der ausnehmenden Empfindlichkeit dieses letzteren Apparats zu haben, wird es hinlänglich seyn zu erwähnen, daß er die eigene Wärme des menschlichen Körpers in einer Entfernung von achtzehn bis zwanzig Fuß anzeigt.

Die große Feinheit dieser neuen Thermoskope haben Herrn *Melloni* und mich bewogen, eine Reihe von Versuchen zu unternehmen, welche wir nächstens bekannt machen werden. Wir werden alsdann auch eine umständliche Beschreibung ihrer Construction, so wie auch der Art und Weise sich ihrer zu bedienen, mittheilen.

Zur organischen Chemie.

1. Ueber die jodsauren und chlorsauren Pflanzenalkaloide, von *Sérullas*.*)

§. I. Jodsaure Alkaloide.

Morphin. — Aus meinen Untersuchungen über die Wirkung des Morphins auf die Jodsäure erhellt, daß letztere durch ersteres plötzlich zersetzt wird, indem eine beträchtliche Abscheidung von Jod erfolgt, die ich als ein Unterscheidungsmittel des Morphins von anderen Pflanzenalkaloiden bezeichnet habe. Es drang

*) Aus dem *Journ. de chim. méd.* Septbr. 1830. 8. 513 — 522
übersetzt von G. Th. Fechner.

sich nun zunächst die Untersuchung auf, wie sich letztere Basen gegen die nämliche Säure verhalten; eine Untersuchung, die mich zu dem Resultate geführt hat, daß Salzverbindungen dadurch entstehen, von denen die meisten sehr gut charakterisirt sind.

Jodsaures Chinin. — Eine Auflösung von Jodsäure wird mit Chinin gesättigt. Die concentrirte und heiß filtrirte Flüssigkeit krystallisirt bald nach dem Erkalten in derselben Form, wie das schwefelsaure Chinin, d. h. in seidenartigen Nadeln, die sich bei Erhitzung schnell mit Hinterlassung von Kohle zersetzen.

Jodsaures Cinchonin. — Stellt sich in sehr feinen prismatischen Krystallen dar, die sich zu asbestartigen, sehr weissen und sehr regelmässigen Büscheln (*aigrettes*) gruppiren. Zersetzt sich plötzlich durch Hitze unter Zurücklassung eines sich aufblähenden und sich verkohlenden Rückstandes.

Jodsaures Strychnin. — Eine Auflösung von Jodsäure wird mit Strychnin mässig erhitzt; die Flüssigkeit färbt sich weinroth. Concentrirt und nach dem Filtriren an einen trockenen Ort gestellt, giebt sie, wenn das Strychnin rein ist, Krystalle in Gestalt langer durchsichtiger Nadeln, welche in Bündel vereinigt und oberflächlich rosenfarbig gefärbt sind, aber durch Waschen auf einem Filter mit sehr wenig kaltem Wasser entfärbt werden. Sie sind sehr auflöslich in Wasser und zersetzen sich plötzlich durch Hitze. — Wenn das Strychnin nicht rein ist, so ist die Deutlichkeit der Krystalle nicht constant.

Ich glaubte anfangs, die Färbung, welche bei Erhitzung einer Auflösung von Jodsäure mit Strychnin entsteht, hänge von der grössern oder geringern

Quantität Brucin, die sich häufig damit gemengt findet, ab, jedoch zeigte sich, daß ganz reines, von unserem Collegen Herrn *Robiquet* bereitetes, Strychnin, welches durch Salpetersäure gar nicht geröthet wurde, ein vollkommen krystallisirtes farbloses jodsaures Salz lieferte, dessen Mutterlauge ausnehmend gefärbt war. Dieser Umstand kann mithin als ein, diesem Salz eigenthümliches, Kennzeichen betrachtet werden.

Das jodsaure Strychnin ist gleich allen anderen Salzen dieser Basis ein heftiges Gift. Kaninchen sterben mehr oder minder schnell nach der Dosis eines halben Grains davon.

Jodsaures Brucin. — Das Brucin verbindet sich mit der Jodsäure, aber ohne deutliche Krystalle zu liefern. Die Flüssigkeit färbt sich roth. Wenn man kleine nadelförmige Krystalle, die sich zuerst bilden, bemerkt, so rühren sie von Magnesia her, welche ein nicht sehr auflösliches jodsaures Salz liefert; was auch bei Bereitung des jodsauren Strychnins gilt. Die Salpetersäure färbt das jodsaure Brucin lebhaft roth.

Jodsaures Veratrin. — Die abgedampfte Auflösung von Jodsäure und Veratrin nimmt nach dem Eintrocknen das Ansehen einer gummigen Materie ohne Krystallform*) an, wie man dasselbe auch bei den Salzen des Veratrins mit den anderen Säuren beobachtet.

Narkotin und Pikrotoxin. — Lösen sich in der Wärme in der Jodsäure auf, ohne sie zu neutralisiren, und krystallisiren beim Abdampfen in Mitten der Auflösung von Jodsäure, welche keine Verbindung mit ihnen eingeht.

*) Unstreitig durch einen Druckfehler steht im Original *sous* (statt *sans*) *forme crystalline*.

Es muß bemerkt werden, daß die Resultate sehr veränderlich ausfallen würden, wenn man nicht mit reinen Materien operirt, was bei den meisten käuflichen Alkaloiden schwer zu erlangen. Man muß dieselben, wenn man sie nicht selbst bereitet hat, vor ihrer Anwendung in concentrirten Alkohol auflösen, zur Absonderung der fremden Materien filtriren und krystallisiren lassen. Das Strychnin muß auf die gehörige Weise gereinigt werden.

Die besprochenen jodsauren Salze sind mehr oder minder auflöslich in Wasser und Alkohol. Manche schmelzen oft in der Hitze; die meisten zersetzen sich plötzlich mit einer schwachen Explosion und liefern in diesem Fall, abgesehen von den gasförmigen Producten, Jod und einen beträchtlichen Kohlenabsatz. Die Eigenschaft der Jodsäure, durch den Schlag zu detoniren, kommt diesen Salzen derselben ebenfalls zu.

Schwefelige Säure, mit Vorsicht, zur Vermeidung eines Ueberschusses, darauf gegossen, scheidet, wie aus allen jodsauren Salzen, Jod ab; Ammoniak fällt die Basis daraus.

Ein generischer Charakter der jodsauren Alkalöide ist die Eigenschaft ihrer neutralen Auflösung, sofort durch Zusatz eines Ueberschusses von Jodsäure, auch in etwas concentrirter Auflösung, gefällt zu werden, unter sofortiger Bildung eines sehr sauren, jodsauren Salzes, welches sich bei einigen Augenblicken Ruhe auf dem Boden sammelt und durch Decantation absondern läßt. Diese sauren jodsauren Salze sind farblos; sie detoniren, schwach gewaschen und getrocknet, leicht bei einer nicht sehr hohen Temperatur; manche explodirten durch die etwas lebhaftere Reibung

einer Metallklinge (*lame de métal*), mittelst deren sie von den Wänden der Gefäße, an denen sie hingen, losgelöst wurden. Bei der Detonation lassen sie nicht wie die neutralen Salze einen kohligen Rückstand, indem der Säureüberschuß die Kohle verbrennt. An der Luft verändern sie sich nach Verlauf einer gewissen Zeit und färben sich mehr oder minder stark.

Das Vorstehende hat zum Hauptzweck, zu zeigen, welcher bemerkenswerthe Unterschied in dem Verhalten der Jodsäure zum Morphin und zu den anderen Pflanzenalkaloiden bei gewöhnlicher Temperatur Statt findet. Während das freie oder verbundene Morphin eine sehr schnelle zersetzende Wirkung auf diese Säure äußert, sieht man, daß die anderen Alkaloide, ungeachtet der Analogie der Zersetzung, welche sie mit jenem haben, sich zu bis jetzt unbekannten Salzverbindungen damit vereinigen. Nachdem ihre Existenz nachgewiesen ist, wird die Heilkunst vielleicht einige nützliche Anwendungen davon machen können. Wäre es nicht denkbar, daß die, solchergestalt chemisch mit dem gesäuerten Jod verbundenen, Alkaloide, insbesondere das Chinin und Cinchonin Heilwirkungen anderer Art äußerten, als wenn sie in schwefelsaurem Zustand angewandt werden, und daß man mittelst jener Verbindung der oft verderblichen Wirksamkeit der anderen Alkaloide, bei Anwendung unter der gehörigen Beschränkung, eine nützliche Richtung geben könnte? Zu dieser Vermuthung ist um so mehr Grund vorhanden, da die Jodsäure, welche in diesem Falle die Pflanzenalkaloide sättigt, ziemlich leicht bei Berührung mit organischer Materie in einer nicht sehr hohen Temperatur Jod fahren läßt, und sich hierin wesentlich

von der Schwefelsäure unterscheidet, deren Unwandelbarkeit hinreichend bekannt ist. Es lassen sich mithin gar wohl von diesen jodsauren Salzen eigenthümliche und von den der schwefelsauren Salzen, abweichende Wirkungen erwarten.

Donné, ein junger, sehr fleissiger Chemiker, hat in seinen Untersuchungen über die Alkaloïde das Jod, Brom und hauptsächlich das Chlor als kräftige Gegenmittel der giftigen Alkaloïde bezeichnet; und als Mittel, diese Pflanzenbasen von einander zu unterscheiden, die mikroskopische Beobachtung ihrer Krystallformen, welche durch freiwillige Verdampfung ihrer Auflösung in concentrirtem Alkohol erhalten worden, angegeben. Ich glaube nach den von mir angestellten Versuchen, daß die Anwendung desselben Mittels auf die jodsauren und chlorsauren Salze der Alkaloïde zu constanten Resultaten wird führen können, mittelst deren sich sowohl die Beschaffenheit der Säure als auch die Basis derselben wird bestimmen lassen.

§. II. *Chlorsaure Alkaloïde.*

Die Verbindung der Chlorsäure mit den Alkaloïden läßt sich leicht durch Erhitzen der Säure mit diesen Basen bewerkstelligen. Die daraus hervorgehenden Salzverbindungen zeichnen sich sehr durch ihre Krystallformen aus; sie sind, gleich den vorigen, mehr oder minder auflöslich in Wasser und Alkohol, schon bei gewöhnlicher Temperatur, und noch viel mehr in der Wärme.

Die so häufige Gegenwart von Kalk oder Magnesia in den käuflichen Alkaloïden ist von geringerem Nachtheile bei Bereitung ihrer chlorsauren Salze, als bei Be-

reitung der jodsauren, insofern die chlorsauren Salze von Kalk und Magnesia sehr zerfließlich, die entsprechenden jodsauren Salze dagegen sehr wenig auflöslich sind.

Chlorsaures Morphin. — Lange, sehr dünne Prismen. Zersetzt sich plötzlich durch Hitze mit Zurücklassung eines sich aufblähenden und sich verkohlenden Rückstandes. Wird durch Salpetersäure gelb, und nicht roth, wie die anderen Morphinsalze, gefärbt.

Das chlorsaure Morphin wirkt eben so schnell auf die Jodsäure, als die anderen Salze dieser Base; Jod wird ebenfalls in Freiheit gesetzt, was man nach der Analogie der Jodsäure mit der Chlorsäure nicht erwarten sollte, und was dem Charakter der Jodsäure in Bezug auf ihr Verhalten zum Morphin zur Verallgemeinerung dient.

Auch die Bromsäure scheint durch das Morphin zersetzt zu werden. Ich liefs etwas Weniges dieser Säure, in dessen Besitz ich mich befand, auf Morphin wirken; die Flüssigkeit nahm eine gelbe Farbe an, welche beim Abdampfen immer dunkler wurde, ohne daß sich Krystalle erzeugten.

Chlorsaures Chinin. — Sehr dünne, zu Büscheln (*aigrettes*) von constanter Regelmäßigkeit sich vereinigende, Prismen. Schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer Materie von firnifsartigem Ansehen erstarrt, bei Fortsetzung der Erhitzung aber sich plötzlich mit der gewöhnlichen Explosion zersetzt.

Chlorsaures Cinchonin. — Prismen in schönen, voluminösen, federbuschartigen Büscheln (*houppes*) von großer Weisse; erleidet in der Wärme ungefähr die

nämlichen Veränderungen, als das chlorsaure Chinin; ist aber minder schmelzbar und zersetzt sich schneller.

Chlorsaures Strychnin. — Die Auflösung färbt sich beim Erhitzen rosenroth; das Salz krystallisirt in Gestalt dünner, kurzer, zu Rosetten sich gruppirender, Prismen. Wenn die Auflösung concentrirt ist, so besteht sie beim Erkalten zu einer Masse.

Chlorsaures Brucin. — Beim Erhitzen der verdünnten Chlorsäure mit Bruçin zur Werkstellung der Verbindung färbt sich die Flüssigkeit roth; sie krystallisirt beim Erkalten zu durchsichtigen Rhomboëdern von vollkommener Regelmäßigkeit, ganz ähnlich denen von kohlensaurem Kalk. Diese Krystalle sind nach Absonderung von der Flüssigkeit noch ein wenig röthlich, werden aber durch abermalige Auflösung und Krystallisation farblos; die Flüssigkeit färbt sich nicht mehr; das Salz ist wenig auflöslich oder weniger auflöslich als das chlorsaure Strychnin, welcher Umstand eine leichte Trennung beider gestattet.

Das chlorsaure Brucin theilt die Eigenschaft des Brucins, durch Salpetersäure stark geröthet zu werden; es wird plötzlich durch Hitze zersetzt.

Chlorsaures Veratrin. — Krystallisirt nicht, verwandelt sich durch Abdampfen in eine Schicht von gummigem Ansehen und von Bernsteinfarbe.

Wird eine etwas concentrirte Auflösung von Jodsäure in eine Auflösung eines der obengenannten chlorsauren Salze gegossen, so bildet sich sofort ein geronnener Niederschlag von saurem jodsauren Salz darin, das sich gänzlich durch starken Alkohol fällen läßt. Die Chlorsäure bleibt in der Flüssigkeit; denn löst man das chlorsaure Salz in Wasser auf, und setzt Alkohol hin-

zu, der sich dann durch die Vermischung geschwächt findet, so erfolgt kein Niederschlag; dieser entsteht aber sofort auf Zusatz von Jodsäure, die für sich nicht merklich durch schwachen Alkohol getrübt wird, fast gänzlich gefällt dagegen durch concentrirten Alkohol und lange Ruhe.

Um zu erkennen, daß dieses der wirkliche Hergang sey, gießt man in eine Auflösung irgend eines chlorsauren Alkaloides Jodsäure, dann concentrirten Alkohol; gießt das Ganze auf ein Filter und wäscht es noch mit Alkohol. Man löst die auf dem Filter gebliebene Materie in Wasser auf, sättigt sie mit reinem Kali und dampft ab. Der Rückstand, in einer Röhre roth geglüht, wurde aufgelöst, mit salpetersaurem Silber, dann mit Ammoniak behandelt und zur Abscheidung des Jodsilbers filtrirt. Die Flüssigkeit trübte sich nicht durch Zusatz eines Ueberschusses Salpetersäure, während derselbe Versuch, in der bei Seite gesetzten alkoholischen Flüssigkeit angestellt, nach Sättigen, Abdampfen u. s. w., eine reichliche Menge Chlorsilber durch salpetersaures Silber lieferte.

Nach der Ercheinung, daß die Chlorsäure aus ihrer Verbindung mit den Alkaloiden durch die Jodsäure, vermöge Bildung eines wenig löslichen jodsauren Salzes, verdrängt wird, war es natürlich, voranzusetzen, daß die anderen zerfließlichen chlorsauren Salze, wie die von Kalk und Magnesia, mit der Jodsäure auch einen Niederschlag von jodsaurem Salz und ein Freiwerden von Chlorsäure veranlassen würden, und dies zeigte sich in der That bestätigt.

Noch ferner behandelte ich, im Verfolge des Princip der großen Auflöslichkeits-Verschiedenheit, mit

Jodsäure eine Auflösung von chlorsaurem Kali, welches viel löslicher als das jodsaure Kali ist. Nach Concentration der Flüssigkeit erhält man durch Krystallisation saures jodsaures Salz, wenn die Jodsäure in Ueberschuß ist, neutrales im Gegenfalle; gießt man dann in die rückständige Flüssigkeit concentrirten Alkohol, so fällt das etwa darin befindliche chlorsaure Kali nieder und die Chlorsäure bleibt rein zurück.

Auch schwefelsaures Chinin, welches mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser aufgelöst worden, läßt saures jodsaures Salz bei hinreichendem Zusatze von Jodsäure fallen, der in der Flüssigkeit bleibende Antheil sauren jodsauren Salzes wird ebenfalls durch concentrirten Alkohol abgeschieden, welcher die Schwefelsäure zurückbehält.

Auch die Flußsäure verbindet sich mit den Alkaloiden; die Resultate bleiben sich gleich, mag man *einfache* oder *kieselhaltige Flußsäure* anwenden, indem sich die Kiesel Erde in letzterem Fall abscheidet. Die gebildeten Salze röthen das Lackmuspapier und zwar sehr stark, wenn sie sich in heißer Auflösung finden; durch Uebergießen mit Schwefelsäure wird die Flußsäure daraus entbunden. Das flußsaure Chinin ist von glänzender Weisse und krystallisirt in sehr dünnen Nadeln.

Eine Auflösung von *Borsäure*, mit Chinin gekocht, giebt beim Erkalten borsaures Chinin in körnigen Krystallen.

Unterwirft man eine Auflösung von Chinin oder Cinchonin mit einem grossen Ueberschuß *einfacher* oder *kieselhaltiger Flußsäure* einer freiwilligen Abdampfung in einem Trockenofen, so trocknet sie zu

einem durchsichtigen Firnis aus, der nach dem Wiederauflösen ausnehmend sauer ist und durch neues Austrocknen zu seinem ursprünglichen Zustande zurückkehrt.

Die *Borsäure* in Ueberschuß gab ebenfalls mit dem Chinin durch freiwillige Abdampfung eine Materie von firnisartigem Ansehen.

§. III. *Analyse des jodsauren und chloresauren Cinchonins.*

Zwei Decigramme jodsaures Cinchonin, in einer hinreichenden Quantität Wassers aufgelöst, lieferten durch Ammoniak (im Mittel mehrerer Versuche) 1,136 Decigrm. sorgsam getrocknetes Cinchonin.

Die Flüssigkeit, mit Aetzkali behandelt, abgedampft und der Rückstand zum Rothglühen erhitzt, lieferte durch salpetersaures Silber und Waschen mit schwacher Salpetersäure:

Jodsilber	„	1 Decigr. „	{	Silber 0,4686
				Jod 0,5314

entsprechend:

Jodsäure	„	0,7014 „	{	Jod „ 0,5314
				Sauerstoff 0,1700

Nach Vergleichung zwischen der bekannten Zusammensetzung des schwefelsauren und jodsauren Kali's findet sich die Säurequantität des ersten zum letzten dem Gewichte nach = 1 : 4,1.

Dieselben Verhältnisse scheinen zwischen dem schwefelsauren und jodsauren Cinchonin Statt zu finden, und man kann demnach die Zusammensetzung des letztern folgendermaßen feststellen:

Jodsäure	„	6,97	„	34,85
Cinchonin	„	13,08	„	65,15

Zwei Decigramme chlorsaures Cinchonin, auf dieselbe Weise, als das vorige Salz behandelt, abgerechnet die von der Verschiedenheit einer Chlor- und einer Jodverbindung nöthig gemachten Modificationen, gaben im Mittel mehrere Versuche:

Chinchonin	„	1,52		
Chlorsilber	„	0,70	§	Chlor „ 1,73
			§	Silber „ 5,27

entsprechend:

Chlorsäure	„	0,368	§	Chlor „ 0,173
			§	Sauerstoff 0,195

In Betracht nun, daß im chlorsauren und schwefelsauren Kali Schwefelsäure und Chlorsäure im Verhältniß 1 : 1,86 stehen, würde man für die Zusammensetzung des chlorsauren Cinchonins finden:

Chlorsäure	„	0,404	„	19,48
Cinchonin	„	1,596	„	80,52

2. Beitrag zur chemischen, besonders gerichtlichen-chemischen Entdeckung des Strychnins und Morphins und ihrer Unterscheidung,*)

vom

Prof. Hünefeld in Greifswalde.

Da jeder, selbst der geringste haltbare Beitrag zur Auffindung und Unterscheidung der organischen Gifte dankenswerth seyn dürfte, so habe ich keinen Anstand genommen, einen wesentlichen Unterschied anzugeben, der zwischen dem (käuflichen) Morphin und Strychnin Statt findet. In der neuesten Zeit hat Sérullas ein neues Kriterium für das Morphin in der

*) Der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte bei ihrer diesjährigen Verhandlung in Hamburg vorgelegt.

Jodsäure kennen gelehrt. *) Nur ein Gran dieses Alkaloides oder des Morphinacetats bringt mit jodsaurer Lösung eine starke Färbung und Jodgeruch hervor. Die Reaction fand bei der gewöhnlichen Temperatur Statt, und zeigte sich noch deutlich bei $\frac{1}{100}$ Gran Morphin. Chinin, Cinchonin, Veratrin, Picrotoxin, Narcotin und Brucin zeigte diese Reaction nicht. Die Auffindung dieser Probe ist um so wichtiger, als die Salpetersäure, in welcher man früher ein entscheidendes Reagenz für das Morphin und die Morphinsalze gefunden zu haben glaubte, die Röthung auch beim Strychnin und einigen anderen Alkaloiden hervorbringt. **) Allein diese bekannte Reaction der Salpetersäure ist doch die Basis oder Vorbereitung eines ganz empfindlichen Kriteriums für das Strychnin. Bevor ich dieses näher angebe, muß ich bemerken, daß ich das Strychnin, welches vollkommen weiß war, von Berlin durch die bekannten Herren *Lahme et Comp.* bezogen, das Morphin aber selbst bereitet hatte. Es würde mir daher sehr lieb seyn, wenn die Herren Chemiker die sogleich anzugebenden Reactionen an dem Strychnin und Morphin verschiedener Darstellungsweisen, so wie an dem Brucin, Veratrin u. s. w. prüften, in deren Besitz ich in dieser Zeit nicht bin.

Vor einigen Wochen zeigte ich meinen Zuhörern die Wirkung der Salpetersäure auf das Morphin und

*) Jahrb. 1830. H. 3; aus den Verhandl. der Paris. Akad.

**) Bei einer Prüfung finde ich jedoch, daß die Reaction der Jodsäure auf das Morphin keineswegs so auffallend ist, wie sie *Sérullas* schildert, und erhitzt man das Strychnin mit Jodsäure ein Paar Minuten, so erhält man eine ähnliche Farbenreaction; doch mehr rosenroth, etwa wie eine Auflösung von Rhodiumchlorid.

Strychnin; die rothen Tincturen blieben bis zum andern Morgen stehen, und hatten sich bis dahin bis zum Orange entfärbt, eine Veränderung, welche bekannt ist. Als zu diesen veränderten Nitraten, wenn ich mich der Kürze halber dieses Ausdrucks bedienen darf, Schwefelwasserstoff-Wasser gesetzt wurde, entfärbte sich das des Morphins augenblicklich, was auch bekannt ist; allein das des Strychnins nahm wieder seine rothe, jedoch mehr eine Malaga-Farbe an. Als aber zu jenen salpetersauren Tincturen Hydrothion-Ammoniak nach und nach getropft wurde, zeigte sich beim Morphin keine Reaction, während die Strychninflüssigkeit eine schöne hellviolette oder auch bläulichviolette Trübung und Flüssigkeit gab, die in den ersten Stunden beinahe der Mangansäure-Lösung glich. Bis zum andern Tage hatte sich die Schönheit der Farbe merklich verloren, und war bis zu einem lichten, etwas schmutzigen Violett oder Amethyst- oder auch Hyacinth-roth verfärbt. Dieselbe Reaction erhält man, wenn man das Strychninnitrat gelinde eine oder einige Minuten erhitzt. Bei Wiederholung des Versuchs zeigte sich immer dasselbe; allein es ist durchaus nöthig, daß man die Salpetersäure nicht mehrere Tage auf das Strychnin wirken, und, wenn man sich der schnelleren Probe durchs Erhitzen bedient, die Röthe nur bis zur hellern Malagafarbe verschwinden lasse. Ist die Farbe des Strychninnitrats bis zum hellen Orange oder Gelb verändert, so erhält man die angegebene Reaction nicht, oder sie ist vorübergehend. In solchem Falle habe ich bemerkt, daß die schwefelgelbe Flüssigkeit und Trübung, die mit Hydrothion-Ammoniak ent-

steht, nach einigen Stunden röthlichbraun, und in einem Falle grün war.

Worin diese Veränderung des zersetzten Strychninnitrats mit Hydrothion-Ammoniak, welche von grosser Empfindlichkeit ist, liege, habe ich noch nicht ausgemittelt.

Die weiterhin fortgesetzten Versuche haben folgende Resultate gegeben:

1) Auch mit Schwefelkalium (dem höchsten) zeigte sich eine ähnliche, jedoch weniger deutliche Reaction, wenn davon etwas dem oben bezeichneten (modificirten) Strychninnitrate hinzugefügt wurde.

2) Die rothe Tinctur des Strychnins, wie sie sofort durch Salpetersäure entsteht, gab die Reaction nicht, welche also nothwendig ein durch Salpetersäure verändertes Strychnin fordert.

3) Nach 24 — 36 Stunden verschwindet die Reaction ganz, durch ein schmutziges Rosa und Hyacinthroth hindurchgehend; durch einen neuen Zusatz von Hydrothion-Ammoniak kommt sie theilweise wieder zum Vorschein, wo aber dann die Farbe mehr fleischfarben oder chocoladenbraun ist.

4) Verdünnt man das auf obige Art bis zur hellen Malagafarbe veränderte Strychninnitrat mit Wasser, und setzt dann Hydrothion-Ammoniak tropfenweise hinzu, so erhält man eine schön amethystrothe Flüssigkeit, die eine ziemliche Verdünnung verdrängt.

5) Es ist für die erwähnte Reaction günstig, dass man nicht zu viel *freie* Salpetersäure auf das Strychnin wirken lasse, und auch nicht zu viel Hydrothion-Ammoniak zusetze, weil sonst zu reichlich mitgefällter Schwefel die Lebhaftigkeit jener Farbe mindert.

Nach diesen Versuchen und Resultaten prüfte ich die Wirkung des Hydrothion-Ammoniak auf das mit Chlorsäure, Jodsäure und Brom behandelte Strychnin, und erhielt folgende Resultate:

1) Das Strychnin giebt, mit Chlorsäure übergossen, sogleich eine Röthung, die jedoch mehr orange ist, als die durch Salpetersäure erzeugte. Hydrothion-Ammoniak bringt darin, ohne vorangegangene Erhitzung, und also sofort einen bräunlichziegelrothen Niederschlag hervor.

Das Morphin verändert sich dagegen durch die Chlorsäure nicht, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur, und keine Spur von Farbenreaction ist zu bemerken. Fügt man zu dem mit Chlorsäure ein Weilchen in Conflict gewesenen Morphin etwas Hydrothion-Ammoniak, so entsteht ein dunkelziegelrother Niederschlag, der sich bald in einen bräunen, ähnlich dem Bleihyperoxyde, umändert. Nach diesem wäre Chlorsäure ein wichtiges Unterscheidungsmittel für Strychnin und Morphin. Die von mir angewandte Chlorsäure war aus chlorsaurem Kali durch saure flusssäure Kiesel-erde dargestellt worden, hatte eine geraume Zeit gut verschlossen gestanden, roch jedoch ein wenig nach Chlor. Da jedoch das Chlor mit dem Strychnin keine Farbenreaction giebt, so kann dieses wohl keinen Fehler veranlassen.

2) Das Strychnin giebt, wie oben gesagt, mit der Jodsäure im Kalten keine Reaction, wohl aber beim Erhitzen, und Sérullas's Angabe ist also mit dieser Beschränkung richtig. Hydrothion-Ammoniak zu diesen Solutionen zugesetzt, giebt nichts Charakteristisches.

3) Die Auflösung des Broms in Wasser dem

Strychnin zugesetzt, färbt dasselbe sogleich braun. Beim Erhitzen und Versetzen mit Hydrothion-Ammoniak entsteht weder hier, noch beim Morphin etwas Besonderes. Es kommen die Zersetzungen, welche hierbei vorgehen, wohl mit denen überein, die durch das Chlor und Jod geschehen, und die ich als bekannt voraussetze.

Da es sehr schwer ist, von dem Strychnin und seinen Salzen den gelben Farbestoff zu trennen, dem eigentlich jene Reaction, mit Salpetersäure roth zu werden, angehören soll, wie es auch späterhin *Pelletier* und *Caventou* zugestanden haben: so fragt es sich, wenigstens in wissenschaftlicher Rücksicht, ob auch das reine Strychnin die erwähnte Reaction mit Hydrothion-Ammoniak darbietet? Es könnte überdies auch der Fall seyn, daß noch einige andere Alkaloide eine gleiche oder ähnliche Reaction mit diesem Mittel hervorbrächten, worüber neue Untersuchungen entscheiden müssen. Für gerichtliche Untersuchungen, wo man mit Strychnin und Morphin, nach den gewöhnlichen Darstellungsweisen bereitet, zu thun haben wird; dürften diese Angaben vielleicht nicht ganz ohne Werth seyn.

3. *Chemische Untersuchung der Rinde des Buxbaums,*
(*Buxus sempervirens* L. Class. XXI. Ord. 4.
Euphorbiaceae J.)

von

M. Fauré in Bordeaux.*)

Der Buxbaum gehört unter die große Anzahl jener Substanzen, welche, ehemals als Arzneimittel an-

*) Aus dem *Journ. de Pharm.* Jul. 1830. S. 428—435 übersetzt von Ad. Duflos.

wandt, gegenwärtig fast gänzlich in Vergessenheit gerathen sind. Der bittere Geschmack, welchen alle Theile dieses Gewächses besitzen, möchte indess wohl zu der Voraussetzung berechtigen, daß es keinesweges aller heilkräftigen Wirkungen ermangele und dessen Anwendung vielleicht mit Unrecht aufgegeben worden sey.

Vorzugsweise als schweifestreibendes Mittel empfohlen, soll der Buxbaum mit Erfolg in der Behandlung der siphylitischen Krankheiten und chronischen Rheumatismen angewandt worden seyn. Wenn es sich in der That also verhält, so würde er ohne Zweifel ein kostbares Arzneimittel abgeben, indem er, auf ein sehr kleines Volum reducirt, in starken Gaben gereicht werden könnte, weil das wirksame Princip desselben in einem Alkaloïde besteht, wovon es nur eine sehr geringe Menge enthält. Dieses würde um so mehr von großem Vortheile seyn, als es bis jetzt noch nicht gelungen ist, aus einem muthmaßlichen schweifestreibenden Vegetabile den unmittelbar wirkenden Grundstoff abzuscheiden, und man daher genöthigt ist, das rohe Arzneimittel entweder als Pulver oder als Extract oder auch als Absud anzuwenden, was, wegen der erforderlichen zu großen Menge, den ausdauernden Gebrauch hindert.

Der Buxbaum ist ein immergrünender Strauch, dessen baumartiger Stamm sich zur Höhe von 12 bis 15 Fuß erhebt; seine Blätter sind eiförmig, stumpf, glatt, oben dunkelgrün. Die aus vermischten männlichen und weiblichen Blüthen zusammengesetzten Blumen bilden dichte Häufchen, welche am oberen Theile der Aeste, zwischen den Blattachsen sitzen. Die

Frucht ist eine kugelige dreifächerige Kapsel, jedes Fach enthält zwei Saamenkörner. Das Holz des Buxbaums wird von den Drechslern sehr gesucht; es ist von gelber Farbe, hart und dicht, mit einer äußerlich bräunlichgrauen, auf der innern Seite gelblichen Rinde, welche ein rothgelbes Pulver giebt, bedeckt. Die Wurzel (*Broussin*) ist geadert und vielfarbig, weshalb sie auch von den Tischlern sehr geschätzt wird.

Der Buxbaum wächst vorzugsweise in den bergigen und mittäglichen Gegenden Europa's; kalkiger Boden ist seinem Fortkommen am günstigsten. In Frankreich ist er am häufigsten bei Saint Claude (Jura) und Ligny (Meuse) anzutreffen. Ich habe die Rinde, als den bittersten Theil des Buxbaums, folgender chemischen Untersuchung unterworfen:

Behandlung mit Aether.

Die gepülverte Rinde wurde zu wiederholten Malen mit Aether macerirt, und zwar jedesmal durch 48 Stunden. Die vermischten und filtrirten ätherischen Flüssigkeiten waren von blafsgrüner Farbe, in das Gelbliche übergehend. Ich unterwarf sie einer Destillation bei gelindem Feuer; der übergegangene Aether war farblos und frei von jedem fremden Geruche.

Der noch etwas flüssige Rückstand der Destillation wurde langsam verdunstet; nach dem Abdampfen bestand derselbe aus zwei festen Substanzen, welche sich durch ihre abweichenden Farben genugsam von einander unterschieden; die eine, welche auch bei Weitem das Meiste ausmachte, war gelblich grün, die andere röthlich gelb. Er war unlöslich in Wasser, zum Theil löslich in kaltem Alkohol; siedender Alkohol

nahm ihn vollständig auf, beim Erkalten trübte sich jedoch die Lösung. Der in kaltem Alkohol aufgelöste Antheil bestand aus Chlorophyll und einer eigenthümlichen röthlichgelben Substanz. Diese Substanz nimmt in Berührung mit concentrirter Salpetersäure eine blutrothe Farbe an; von schwachen Säuren wird sie leicht aufgelöst, vorzüglich bei Anwendung von Wärme.*) hierdurch wird die Trennung des Chlorophylls, wovon die grüne Farbe der Flüssigkeit herrührt, sehr erleichtert. Der in kaltem Alkohol unauflösliche Antheil ist Wachs mit einer fettigen Substanz verbunden.

Die Wirkung des siedenden Aethers auf die Rinde ist zwar rascher, aber kaum bedeutender.

Behandlung mit Alkohol.

Die in der Wärme mit Aether erschöpfte Rinde wurde zu wiederholten Malen mit Alkohol von 40° (nach *Beaumé*) behandelt; die geistigen Auszüge wurden noch siedend heiß filtrirt, vermischt und durch Abdestilliren concentrirt. Während des Erkaltes des Rückstandes schieden sich einige gelblich weiße Flocken aus; ich sammelte sie auf einem Filter und wusch sie mit etwas Alkohol aus; sie bestanden aus einer fettigen Substanz, ähnlich der, welche auch im ätherischen Auszug enthalten war, und einer geringen Menge Wachs. Durch weiter fortgesetztes Abdampfen im Wasserbade wurde ein röthlichgelbes Extract erhalten; dieses letztere gab mit Wasser eine trübe Auflösung, welche filtrirt und auf die weiter unten angeführte Weise behandelt wurde.

*) Da ich nur sehr wenig von dieser röthlichgelben Substanz besaß, so konnte ich bloß eine sehr oberflächliche Untersuchung damit anstellen, ich nehme mir jedoch vor, sie in Kurzem weiter auszuführen.

Da der 40grädige Alkohol der Rinde noch nicht alle Bitterkeit entzogen hatte, so behandelte ich sie abermals mit siedend heißem Weingeiste von 25° , bis dieser letztere nicht mehr gefärbt wurde. Die so erhaltenen geistigen Flüssigkeiten wurden gleich den vorhergehenden behandelt und concentrirt; sie enthielten nichts von der fettigen Substanz und lieferten ein Extract, dessen Auflösung in Wasser nur sehr wenig trübe war; sie wurde filtrirt und mit der vorhergehenden vermisch.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Körper, durch welchen die erwähnte Trübung der Flüssigkeit verursacht wurde, war ein harziges Hydrat von gelber Farbe und erschien nach dem Austrocknen roth.

Die durch Zusammengießen der beiden Auszüge erhaltene Flüssigkeit besaß eine Ambrafarbe und röthete kaum Lackmuspapier. Beim Zusatz einer Auflösung des essigsäuren Bleioxyds wurde ein gelblich-weißer Niederschlag in geringer Menge erzeugt, welcher wohl ausgewaschen und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt, einen mit der Aepfelsäure vollkommen übereinstimmenden Körper lieferte.

Die filtrirte Flüssigkeit enthielt noch Blei, sie wurde mittelst Schwefelwasserstoffs davon befreit, abermals filtrirt, dann concentrirt und in der Wärme mit reiner Bittererde behandelt. Nach einigen Minuten Aufwallens und vollständigem Erkalten wurde das Ganze auf ein Filter gegossen. Der Bittererde haltige Niederschlag wurde mit etwas wenigem kalten Wassers gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und zu wiederholten Malen mit Weingeist von 40° siedend heiß behandelt; die filtrirten geistigen Flüssigkeiten

hinterliessen nach dem Abdampfen eine feste, röthliche, durchsichtige Substanz von bitterem, jedoch nicht scharfem Geschmack und ausgezeichneten alkalischen Eigenschaften. Die vom bittererdigen Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthielt essigsaure Magnesia, Extractivstoff und eine geringe Menge von der alkalischen Substanz aufgelöst.

Alkalische Substanz.

Die alkalische Substanz aus der Rinde des Buxbaums ist auch in allen übrigen Theilen dieses Gewächses enthalten, aber in abweichenden Verhältnissen; sie ist die Ursache des bitteren Geschmacks. Da sie sich von allen bisher bekannten Alkaloiden wesentlich unterscheidet, so glaube ich sie *Buxin* nennen zu dürfen, eine Benennung, welche an ihre Abkunft erinnert.

Das Buxin besitzt in ganzen Stücken eine röthliche Farbe, zu Pulver gerieben erscheint es gelblichroth; nur mit Schwierigkeit und mit Hülfe der thierischen Kohle gelingt es, dasselbe durch wiederholte Auflösungen ziemlich weiss darzustellen. Es ist geruchlos, sehr bitter und ohne Schärfe, wie ich bereits schon einmal erwähnt habe. Die geringe Menge, welche verstiebt, wenn man es zu Pulver reibt, erregt Niesen.

Es ist viel löslicher in heissem Wasser als in kaltem; vom Aether wird es wenig, vom Alkohol dagegen in grosser Menge aufgenommen. Die Alkalien lösen es nicht auf. Es grünt den Veilchensaft stark und stellt die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Die Salpetersäure verwandelt es in *Welter'sches Bitter* und erzeugt damit keine Oxalsäure. Das Buxin neutralisirt die Säuren und bildet damit unkrystallisir-

bare in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Aus der mittelst einer Säure bewirkten wässerigen Lösung wird es durch Alkalien gefällt. Kali, Natron und Ammoniak präcipitiren es in Form einer weissen Gallerte (Buxinhydrat).

Hundert Theile in Alkohol gelöstes reines Buxin erforderten zur Sättigung 11,2 Schwefelsäure von 66°.

Ich schätze 5 Gran Buxin gleich 1 Unze Rinde, indem ich von 16 Unzen dieser letztern 62 Gran des ersteren erhielt und den durch die verschiedenen Manipulationen herbeigeführten Verlust auf. $\frac{1}{3}$ anschlage. Von den Buxinsalzen habe ich allein das schwefelsaure und essigsaure dargestellt.

Schwefelsaures Buxin.

Ich habe das schwefelsaure Buxin durch Neutralisation einer geistigen Lösung des Buxins mit verdünnter Schwefelsäure bereitet. Die bei gelinder Wärme concentrirte Flüssigkeit wurde an einen trockenen und kühlen Ort hingestellt; nach einigen Tagen hatten sich einige Wärzchen an die Wände des Schälchens angesetzt; mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzten sie sich, ein Theil des Buxins schlug sich nieder, während der andere Theil als saures Salz aufgelöst wurde.

Das schwefelsaure Buxin ist bitterer als das reine, was ohne Zweifel von seiner größern Löslichkeit herrührt. Es wird von den Alkalien zersetzt, indem sie ihm die Säure entziehen und die Base ausscheiden.

Essigsaures Buxin.

Es wird durch Auflösung des Buxins in Essigsäure bei gelinder Wärme bereitet; man verdunstet, alsdann die Lösung bis zur Trockne, reibt es zu Pul-

ver und verschließt es zur Abhaltung der Feuchtigkeit in ein Glas. In diesem Zustand enthielt es Ueberschuß an Base. Es ist unkrystallisirbar. Die Schwefelsäure zersetzt es, vertreibt die Essigsäure und verbindet sich mit dem Buxin. Die Alkalien zeigen gegen dasselbe ein ähnliches Verhalten wie gegen das Sulphat.

Verfolg der Analyse.

Nachdem die Rinde des Buxbaums nach einander mit Aether und Alkohol von verschiedener Stärke behandelt worden war, ließ ich sie zwei Tage lang mit kaltem Wasser digeriren. Die filtrirte Flüssigkeit war wenig gefärbt; die Rinde wurde nochmals auf dieselbe Weise behandelt und hierdurch ein zweiter, kaum gefärbter Auszug erhalten. Die vermischten Flüssigkeiten hinterließen nach dem Abdampfen eine gelbliche, gummiartige Substanz, welche durch Behandlung mit Salpetersäure eine geringe Menge Schleimsäure liefert.

Die rückständige Rinde wurde endlich mit kochendem Wasser behandelt, und dadurch ein viel gefärbteres Decoct erhalten, worin Jod keine blaue Färbung*) hervorbrachte; bei gelinder Wärme abgedampft lieferte es einen, dem vorhergehenden ähnlichen, gummiartigen Körper. Die Menge desselben war geringer und die Farbe dunkler. Die durch Einäschern einer bestimmten Menge Rinde erhaltene Asche bestand aus schwefelsaurem Kali, Gyps, kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Bittererde, phosphorsaurem Kalk, Kieselerde und Eisenoxyd.

*) Das wässerige Decoct wird durch Jod gebläuet, wenn die Rinde nicht vollkommen vom Holze befreit war, indem in diesem letztern Stärkmehl enthalten ist.

In Folge dieser Resultate sind nun in 1000 Theilen der Rinde des Buxbaums enthalten:

Chlorophyll	„ „ „ „	6
eigenthümliche röthlichgelbe Substanz		5
Wachs	„ „ „ „	14
stickstoffhaltige fette Substanz	„	11
Harz	„ „ „ „	40
Extractivstoff	„ „ „ „	141
äpfelsaures Buxin	„ „ „	11
Gummi	„ „ „ „	44
Holzfaser	„ „ „ „	678
Asche bestehend aus:		
schwefelsaurem Kali	}	
— — Kalk		
kohlensaurem Kalk		
kohlensaurer Magnesia		52
phosphorsaurem Kalk		
Eisenoxyd		
Kieselerde		
		1000.

4. Ueber das Salicin,

von

Pelouze und J. Gay-Lussac.*)

Das Salicin erscheint in reinem Zustand als ein vollkommen weißer, in prismatischen Nadeln krystallisirter Körper. Sein Geschmack ist sehr bitter und besitzt etwas von dem der Weidenrinde eigenthümlichen Aroma.

Hundert Theile Wasser lösen bei einer Temperatur von 19,5° C. 5,6 Theile auf.

In der Wärme ist seine Auflöslichkeit viel größer, und es scheint sogar, daß es sich in siedendem Wasser in allen Verhältnissen löse. Es ist ebenso löslich in Alkohol, aber der Aether und die ätherischen

*) Aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLIV. S. 220 ff. übersetzt von Ad. Duflos.

Oele, zum wenigsten das Terpentinöl, nehmen nichts davon auf.

Die concentrirte Schwefelsäure, mit dem Salicin in Berührung gebracht, verleiht ihm eine sehr schöne rothe Farbe, welche vollkommen der des doppelchromsauren Kali's gleicht.

Die Salzsäure und die Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf.

Gallusaufguss, Gallerte, essigsaures Blei, gleichviel saures oder basisches, Alaun und Brechweinstein bringen keinen Niederschlag in seiner Auflösung hervor.

Kalkwasser mit einem Ueberschusse von Salicin gekocht wird nicht gesättigt. Es löst nicht das Bleioxyd auf. Es schmilzt einige Grade über dem Siedepunct und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es verliert kein Wasser bei dieser Operation. Wenn die Erhitzung weiter als bis zum Schmelzpunct gesteigert wird, so nimmt es eine citrongelbe Farbe an, und wird so brüchig wie Harz.

Das Salicin hat durch Zersetzung mit Kupferoxyd in einem Apparate, welcher luftleer gemacht worden war, ein Gas gegeben, das von Kali vollkommen absorbirt wurde.

Das Mittel aus zwei mit Sorgfalt angestellten Analysen gab für die Zusammensetzung des Salicins:

Kohlenstoff	„	55,491
Wasserstoff	„	8,184
Sauerstoff	„	36,325
		<hr/>
		100,000;

und nach stöchiometrischen Verhältnissen:

Kohlenstoff	„	2,028	Verhältnistheile
Wasserstoff	„	2,004	—
Sauerstoff	„	1,000	—

Das Salicin ist demnach gebildet aus:

Kohlenstoff	„	2	Verhältnistheile
Wasserstoff	„	2	—
Sauerstoff	„	1	—

was sich vielleicht darstellen läßt durch:

2 Vol. Oelgas und 1 Vol. Sauerstoff. *)

**5. Ueber die Nichtexistenz der Schwefelsäure,
und über die Gegenwart von Calcium-Schwefelcyanür
im Senfsamen,**

von

J. P e l o u z e.))**

Die Kenntniß der wirkenden Stoffe im Senfsamen ist zu verschiedenen Zeiten der Gegenstand der Untersuchungen einer grossen Anzahl von Chemikern gewesen. *Beaumé* und nach ihm *Deyeux* und *Thibierge* haben die Gegenwart des Schwefels im ätherischen Oele dieses Samens dargethan. Aber unter allen Arbeiten, welche mit dem Senf unternommen wurden, sind keine so merkwürdig, als die der Herren *Henry d. S.* und *Garot*.

Diese Chemiker haben unter anderen Stoffen auch eine Säure darin gefunden, welche sie für neu gehalten und *Schwefelsäure* genannt haben. ***) Sie haben diese Säure mit einer grossen Anzahl von Basen verbunden, und mehrere dieser Salze untersucht. Ihre Sättigungscapacität wurde sehr geringe befunden. Ich habe nach den für die Zusammensetzung des schwefelsenf-

*) Das Salicin unterscheidet sich demnach von den übrigen ihm einigermaßen analogen Körpern als: *Cinchonin*, *Chinin* u. a. durch einen gänzlichen Mangel an Stickstoff in seiner Zusammensetzung.

**) Aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLIV. S. 214 ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

***) *Jahrb.* 1826. I. 326.

sauren Baryts gegebenen Zahlen, berechnet, daß der Sauerstoffgehalt der Base nur $\frac{1}{16}$ vom Sauerstoffgehalte der Säure beträgt. Aber ein Umstand, welcher noch viel mehr Erstaunen erwecken muß, ist der, daß, denselben Chemikern, zufolge 100 Theile Schwefelsensäure sich mit 7,7 Baryt und mit 9,6 Natrum verbinden; man kann dieses Resultat unmöglich als richtig annehmen, indem der Baryt, dessen Mischungsgewicht 8mal größer ist als jenes des Natrum's, auch 8mal weniger Säure zur Sättigung erfordern muß. Wenn man die übrigen für die Grundbestandtheile der Schwefelsensäure festgestellten Zahlen einer ähnlichen Berechnung unterwirft, so gelangt man eben so wenig zu irgend einem befriedigenden theoretischen Resultate. Keines der Elemente erscheint als genaues *Multiphum* oder *Submultiplum* eines andern, man sieht sich daher zu dem Urtheile hingeführt, daß die Substanz, welche die Herren *Henry* und *Garot* behandelt haben, nicht rein gewesen sey.

Da mir Herr *Gay-Lussac* erlaubt hatte, mich seines Laboratoriums zu bedienen, so habe ich mehrere Versuche angestellt, welche mir bewiesen, daß die im Senfsamen enthaltene Säure nichts anderes sey als Schwefelblausäure, welche darin als Calcium-Schwefelcyanür existirt. Weil, ungeachtet diese Säure flüchtig ist, die Senfabkochung doch das Papier desto mehr röthet, je mehr man sie concentrirt: so suchte ich mir vor allen Dingen Aufklärung über diese Anomalie zu verschaffen, und fand bald, daß die Flüssigkeit sauren äpfelsauren Kalk enthalte. Ich habe in diesem Betracht die Abkochung mit essigsaurem Blei behandelt, und das äpfelsaure Blei hat mir durch Zersetzung mit

Schwefelwasserstoff, Aepfelsäure geliefert, welche ich nach vollständiger Reinigung an allen ihren Charakteren erkannte. Die von dem Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von dem überschüssigen Blei befreit und dann mit einem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Ich erhielt eine Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der *Porret'schen* schwefelhaltigen Chyaziksäure besaß. Der Geruch ist stechend und dem der Essigsäure ähnlich. Sie röthet den Lackmus stark. Mit einer Mischung aus Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali erhitzt, verwandelte sie sich in Schwefelsäure und in Cyanwasserstoffsäure. Das Kali, Natrum, Ammoniak, der Baryt und der Strontian sättigen sie und bilden damit sehr lösliche Schwefelcyanüre. Diese verschiedenen Salze geben mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber einen weißen unauflöslichen Niederschlag. Mit dem Kupferprotochlorür erhält man ebenfalls einen weißen Niederschlag, welcher die bemerkenswerthe und ganz ausgezeichnete Eigenschaft besitzt, ganz unauflöslich zu seyn. Das Blei-Schwefelcyanür ist leicht löslich. Ich erhielt daher keinen Niederschlag als ich essigsaures Blei zu dem Calcium-Schwefelcyanür zusetzte, welches auf directem Wege aus der Senfabkochung nach Abscheidung des sauren äpfelsauren Kalks erhalten worden war. Aber die merkwürdigste Eigenschaft der Schwefelblausäure besteht bekanntlich darin, daß sie die Auflösungen des höchstoxydirten Eisens intensiv carmoisinroth färbt. Diese Eigenschaft findet sich in allen auflöslichen Schwefelcyanüren. Ich hatte übrigens beobachtet, daß, wenn man zuvor der Schwe-

felblausäure oder den Schwefelcyanüren etwas Oxalsäure zusetzt, sich durchaus keine Färbung zeigt; und daß dieselbe Säure die Farbe des Eisen-Schwefelcyanürs ebenfalls augenblicklich zerstört. Diese Erscheinung ist um so merkwürdiger, als die rothe Farbe bei einem neuen Zusatze von Eisensalz mit ihrer ursprünglichen Lebhaftigkeit wieder erscheint. Die schöne rothe Farbe des meconsauren Eisens verschwindet ebenfalls durch Oxalsäure; sie erscheint wieder, wie die des Schwefelcyanürs, beim abermaligen Zumischen einer hinlänglichen Menge des Eisenoxydsalzes. Diese merkwürdige Eigenschaft gehört jedoch der Oxalsäure nicht ausschließlich an, sie kommt ebenfalls der Jod-, Phosphor- und Arsen-Säure zu. Alle übrigen Säuren bewirken nur bei einem sehr grossen (*enorme*) Ueberschusse dieses Verschwinden der Farbe. Wenn die rothe Farbe durch Salpetersäure zerstört worden ist, so erscheint sie bei einem neuen Zusatze des Eisenoxydsalzes nicht wieder. Diese Säure ist die einzige, welche sich also verhält.

Ich glaube, daß die Gegenwart der Schwefelblausäure in dem Senfsamen durch diese Versuche zur Genüge erwiesen ist; aber der Schwefel, welchen dieser Samen enthält, findet sich nicht blos in dieser Säure, sondern es existirt auch welcher in freiem Zustande; denn wenn man den Samen mit Kali sieden läßt, so zeigen Silber und essigsaures Blei, Schwefelkalium in der Flüssigkeit an. Ich habe fettes Senföl mit Salpeter verbrannt, aber dadurch nur eine Spur Schwefel gefunden, obgleich ich anderweitig fand, daß der Samen gegen 0,005 davon enthielt. Dieser Samen ist sehr stickstoffhaltig. Wenn man ihn verbrennt, so erhält

man ammoniakalische Producte in grosser Menge, und wenn man ihn mit Eisenfeile calcinirt, so entwickeln Säuren aus dem Rückstande viel Blausäure und Schwefelwasserstoff.

Ich habe durch unmittelbare Behandlung der concentrirten Senfabkochungen mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelblausäure erhalten; aber man erhält auf diese Weise nur sehr wenig, weil das Calcium-Schwefelcyanür sich darin in einer grossen Menge anderer Substanzen eingehüllt befindet, und weil ein grosser Theil desselben sich während der Destillation zersetzt. Dieses letztere ist keineswegs auffallend, da diese Säure, wie bekannt, sehr leicht zerstörbar ist.

Es ist interessant, im organischen Reich einen Körper von solcher complicirter Beschaffenheit, wie die Schwefelblausäure, zu finden, und man bemerkt mit lebhaftem Vergnügen, wie täglich bei genauer Erforschung der Naturwesen Zusammensetzungen entdeckt werden, welche die Chemiker nach Gefallen in ihren Laboratorien darzustellen vermögen. Ueber die Art und Weise, nach welcher die Vegetationskraft die Elemente ordnet, um die unendlich verschiedenen Verbindungen, welche sie uns darbietet, hervorzubringen, lassen sich bis jetzt nur noch mehr oder weniger unbestimmte Hypothesen aufstellen. Ich werde, versuchen eine zu geben, welche vielleicht einigen Grund hat. Ich glaube, daß der Senfsamen, so wie mehrere andere Pflanzen, Blausäure enthält, und daß, indem diese Säure Schwefel in äußerst feinertheiltem Zustand antrifft, sie sich mit demselben verbindet, um Schwefelblausäure zu erzeugen. In der That habe ich schwefelblausaures Eisen erhalten, als ich zu einer Auflösung

von salzsaurem Eisenoxyd eine Mischung von Blausäure und Schwefelwasserstoff setzte. Diese letztere Säure führt das Eisen auf die niedrigste Oxydationsstufe zurück und scheidet Schwefel aus, welcher sogleich von der Cyanwasserstoffsäure aufgenommen wird.

Der Irrthum, in welchen Hr. *Henry* verfallen ist, indem er eine neue Säure im Senfsamen entdeckt zu haben wähnte, rührt wohl daher, daß er Substanzen analysirte, welche nicht rein waren; denn anderseits kommen die meisten Charaktere, welche er der Schwefelsensäure und deren Verbindungen zuschrieb, der Schwefelblausäure und den Schwefelcyanüren zu. Auch kann ich nicht umhin, anzuführen, daß Herr *Henry* in seiner Abhandlung die Meinung aufstellte, daß beide Säuren große Aehnlichkeit unter einander hätten.

Ich habe mehrere Male große Mengen von dem fetten Oele des gelben Senfs mit Alkohol behandelt, ohne irgend einen schwefelhaltigen Körper erhalten zu haben, während die gepulverten und stark ausgepressten Körner sehr merkliche Quantitäten davon enthalten, und ein Decoct liefern, welches, auf bereits erwähnte Weise von dem sauren äpfelsauren und citronsauren Kalk befreit, beim Zusatze von schwefelsaurem Kupfer und eines desoxydirenden Körpers, als schwefeliger Säure, ein durch seine weiße Farbe und seine Unauflöslichkeit leicht erkennbares Schwefelcyanür liefert. Außerdem, daß diese Abkochung durch Destillation mit Schwefelsäure oder Weinstein- säure, Schwefelblausäure liefert, verliert sie auch durch Zumischung von Oxalsäure die Eigenschaft, die Eisensalze zu färben, und verhält sich demnach in dieser Rücksicht, gleichwie in allen übrigen, als ein Schwe-

felcyanür. Wenn man hierbei noch hinzufügt, daß in allen Fällen, wo die Herren *Henry* und *Garot* ihre Säure mit Basen verbunden haben, beständig eine fremde Substanz in Flocken ausgeschieden wurde, so wird es nicht mehr zweifelhaft seyn, daß die Schwefelsäure aus der Reihe der bestimmten Zusammensetzungen gestrichen werden muß.

Die Zusammensetzung des gelben Senfs ist merkwürdig genug, um hier bemerkt zu werden; sie ist folgende:

Aetherisches Oel
 Fetttes Oel
 Färbendes gelbes Princip
 Eiweißstoff
 Weiße krystallisirbare Materie von den
 Herren *Henry* und *Garot* gefunden
 Saurer äpfelsaurer Kalk
 Citronsaurer Kalk
 Calcium-Schwefelcyanür
 Schwefel im unverbundenen Zustande.*)

6. *Bemerkungen über ein leichtes Mittel, diabetischen Harn vom gesunden zu unterscheiden, und über Darstellung und Reinigung des Harnruhrzuckers,*
 vom

Prof. *Hünefeld* in Greifswalde.

Indem der diabetische Harn nicht nur des Harnstoffes, sondern auch der Harnsäure ganz oder doch größtentheils ermangelt, reagiren die mineralischen Säuren anders auf ihn, als auf den gesunden Harn.

*) Hierbei ist zu bemerken, daß *Hornemann* bereits vor einigen Jahren die Gegenwart der Schwefelblausäure im Senfsamen fast außer Zweifel gesetzt hat; außerdem erhielt er auch noch, gleichwie vor ihm *Todd Thomson* (Berlin. Jahrb. f. d. Pharm. XXIV, 1. 154 u. XXIX, 1. 37. vgl. auch Jahrb. 1827, XIX, 58. Ann.) Ammoniak. Herr *Felouze* scheint diese Versuche nicht zu kennen. D.

Der gesunde Harn enthält, nach allem, was wir bisher von dem Harn überhaupt wissen, einen eigenthümlichen Farbestoff, welcher vorzugsweise der Harnsäure anzugehören scheint, so daß er mit dem Verschwinden derselben ebenfalls verschwindet. Dieser Farbestoff bedarf aber noch einer vollkommeneren Nachweisung und Untersuchung. Werden dem gesunden Harn kleine Antheile von Mineralsäuren zugefügt, so vereinigt sich ein röthlicher Farbestoff, wie es wenigstens jetzt mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, mit der Mineralsäure, oder löst sich darin auf, während die Harnsäure in kleinen hyacinthfarbigen oder lichterem Krystallen niederfällt. Auf diese Fällung der Harnsäure hat schon *Wetzlar* aufmerksam gemacht, und, wie ich glaube, hat derselbe auch von der Veränderung der Harnfarbe geredet, wenn der Harn mit Säuren versetzt wird. Vergleicht man den gesunden, oder auch einen gelblich gefärbten kranken, nicht diabetischen Harn mit letzterem, so findet man bei der Einwirkung der Säuren Folgendes, was dazu dienen kann, den diabetischen Urin ohne weitere Behandlung zu erkennen. Wird der gesunde Harn, und es reichen zu dieser Probe 2—3 Unzen aus, mit Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure oder Schwefelsäure versetzt, so daß zur angegebenen Quantität 8—12 Tropfen zugefügt werden, so färbt er sich nach 8—24 Stunden, sowohl im Licht als auch im Dunkeln, schmutzig rosenroth, allerdings nur schwach, jedoch beim Vergleich sehr gut bemerkbar; er erhält zugleich einen eigenthümlichen scharfen Geruch, und setzt jene Kryställchen von Harnsäure ab. Diese Harnsäure ist jedoch nicht nur mit einem bräunlichen Stoffe

verunreinigt, sondern enthält auch Alkali mit sich verbunden, und dürfte wohl saures harnsaures Natron seyn. Denn wenn ich den Niederschlag, in verschiedenen Fällen, abfiltrirt, ausgesüßet und endlich gegläht hatte, blieb immer ein Theilchen alkalischer Asche, die sich wie Natron verhielt. Der diabetische Harn zeigt diese Eigenschaften nicht; er giebt mit den genannten Säuren keine Farbe, setzt keine Harnsäure ab, und entwickelt auch nicht jenen scharfen Geruch; vielmehr erhält er einen eigenthümlich säuerlichen Geruch, wie er oft in Fieberkrankheiten vorkommt, und ich möchte sagen, dieser Geruch erinnert an den der im Wasser gelösten cyanigen Säure. Der angewandte diabetische Harn gab mit Silbernitrat einen fast ebenso reichlichen Niederschlag als der gesunde; mit schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak zeigte sich kaum eine Spur von Fällung. Das Verschwinden des Harnstoffs, der Harnsäure, des rothen Farbestoffs, der phosphorsäuren Salze scheint gleichzeitig Statt zu finden im Diabetes, und es wird bei der pathogenetischen Entwicklung dieser Krankheit von Nutzen seyn, auf diesen Umstand mehr zu sehen, als bisher geschehen ist.

In eben genannter Beziehung ist es mir ganz besonders interessant, daß der Harnstoff als eine Zusammensetzung von Ammoniak und cyaniger Säure, obgleich von einer eigenthümlichen Mischungs-Constitution, durch *Wöhler* erwiesen worden ist. Es wäre wohl der Untersuchung werth, ob nicht, sowohl der diabetische, als mancher andere krankhafte Harn zuweilen auch freie cyanige Säure enthalte; denn ich habe oft gefunden, daß der eben gelassene diabetische Harn das Lackmus ebenso stark, ja noch stärker röthet,

als der gesunde, den Geruch im Wasser vertheilter cyaniger Säure entwickelt, und nach einigem Stehen die röthende Eigenschaft auf Lackmus fast ganz einbüßt, bevor schon Ammoniakbildung aus den Bestandtheilen des Harns geschehen seyn konnte. Will man einen Vergleich mit dem Geruche der cyanigen Säure anstellen, so ist es am besten cyanigsaures Kali in Wasser aufzulösen, welchem Weinstein zugefügt worden ist. In diesem Fall entwickelt sich die Cyansäure langsam, und der Geruch ihres sehr vertheilten Zustandes ist so am Deutlichsten wahrzunehmen.

Ramsay fand, daß Alaunerdehydrat sich in geringer Menge in Zuckerwasser löst, und durch Rose weißt man, daß, wenn man Zucker (Krümelzucker) zu einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes mischt, das Eisenoxyd vom Ammoniak nicht vollständig niederschlagen wird. Der diabetische Harn giebt mit der schwefelsauren Thonerde zuvörderst gar keinen Niederschlag, wie es beim gesunden Statt findet. Versetzt man den diabetischen Harn mit Alaunauflösung, und fügt etwas kaustisches Alkali hinzu, so entsteht kein Niederschlag, es sey denn, daß zu viel Thonerde abgetrennt worden; aber nach einiger Zeit setzt sich eine hohe Gallerte ab, die aus Zucker und Thonerde besteht. Dieser Umstand trifft nicht beim gesunden Harn ein, wie sich's vorausschen ließ. Mit dem Eisenoxyde findet unter denselben Umständen Aehnliches Statt; doch ist dieß bei weitem weniger auflöslich im Zucker, als die Thonerde. Nimmt man als Fällungsmittel das Ammoniak, so ist die verhindernde Wirkung des Zuckers nicht ganz so stark. Bei der Anwendung des Kali's erscheint bei größerm Zusatz ein

Sediment von Thonerde, indem die Zucker-Thonerde wieder zerlegt wird, und bei einem noch größeren wird natürlich dieser wiederum verschwinden, weil er im Kali aufgelöst werden kann. Diese Eigenschaft des diabefischen Harns, vom Alaun nicht gefällt zu werden, und unter jenen Umständen auf das Alaunerdehydrat auflösend zu wirken, wäre demnach ein neues Kriterium desselben. *Elsner's* Beobachtung, dafs der Harnruhrzucker mit einer Auflösung von Arseniksäure keine Farben-Erscheinung giebt, wie es bei mehreren anderen Zuckerarten eintritt, habe ich bei dieser Gelegenheit bestätigt gefunden. Mit der Entfärbung des diabefischen Zuckers habe ich mich lange beschäftigt, aber weder durch Kohle, noch durch Thonerde, schwefelige Säure, Albumen, Schwefelwasserstoffgas habe ich ein genügendes Resultat erhalten, und die bisherigen Reinigungsmethoden scheinen mit grofsen Schwierigkeiten einen reinen Zucker zu geben. *Raupp* liefs durch Dr. *Eisenlohr* einen Aufsatz über *die Darstellung des krystallinischen Harnruhrzuckers* vorlesen, und ausgezeichnete Krystalle bei der Versammlung der Aerzte und Naturforscher zu Heidelberg vorlegen. *Raupp's* Methode ist mir bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Die gröfste Schwierigkeit liegt darin, den Zucker des Diabetes krystallisirt zu erhalten; ist dies erst gelungen, so ist die Reinigung der krystallisirten Masse nicht schwierig. In dieser Beziehung darf ich daher aus eigener Erfahrung hier Folgendes bemerken: Man reinigt den Harn-Zuckersaft möglichst durch Knochenkohle, und dampft ihn im Wasserbade bis zu einem starken Syrup ab, darauf vermischt man ihn mit starkem Weingeist und setzt diese Masse einer starken na-

Morin üb. Wirkung d. Chlors auf Doppelt-Kohlenwasserstoff. 479

türlichen oder künstlichen Kälte aus (ich wandte eine Kälte von -10° bis -15° R. an); der Krümelzucker lagert sich dann in kurzer Zeit als eine gelblich bräunliche Masse ab, welche nun auf das Filter gebracht und so lange mit starkem kalten Weingeist abgewaschen wird, bis sie schneeweiss ist, was sehr leicht erreicht wird. Der weisse Krümelzucker wird nun in heissem Weingeist aufgelöst, um ihn von den Salzen zu befreien. Auf diese Weise erleidet man zwar einen ziemlichen Verlust an Zucker, allein es ist doch leicht möglich, den diabetischen Zucker rein und krystallisirbar darzustellen. Es berührt diese Angabe nur einen veränderten Handgriff, wobei die Trennung des Krümelzuckers vom Schleimzucker und Syrup durch gleichzeitige Wirkung der Kälte und des Weingeists leichter bedingt wird.

7. Ueber die Wirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff,

von

Morin.*)

Der Doppelt-Kohlenwasserstoff kann frei oder auch gebunden erhalten werden. Im ersteren Fall erscheint er entweder im gasförmigen, flüssigen oder starren Zustande. Seine Verbindungen mit andern Körpern sind sehr manigfaltig; mit dem Wasser bildet er deren zwei, die durch die Arbeiten von *Saussure* zu den am besten bekannten gehören.

Die erstere dieser Verbindungen ist das Resultat

*) Aus den *Ann. de Chimie et de Physique* T. XLIII. S. 225—244 übersetzt von *Ad. Duflos*, Assistenten am pharmaceutischen Institute.

einer Vereinigung von gleichen Raumtheilen Kohlenwasserstoff und Wasserdampf, oder von 2 Atomen des ersteren mit 1 At. Wasser; sie ist bekannt unter dem Namen *Alkohol*. Die zweite Verbindung enthält auf dieselbe Menge Kohlenwasserstoff halb so viel Wasser; man nennt sie *Aether*.

Man kann die letztere dieser Substanzen als *Erstes* und die erstere als *Zweites* Hydrat des Doppelt-Kohlenwasserstoffs betrachten.

Die holländischen Chemiker haben bei der Untersuchung der Eigenschaften des ölbildenden Gases bemerkt, daß durch Einwirkung des Chlors auf dasselbe ein eigenthümlicher ölig Körper gebildet werde. Späterhin haben die Herren *Robiquet* und *Colin* diesen Körper weiter untersucht und gefunden, daß er sich in bedeutender Menge bildete, wenn man gleiche Raumtheile von beiden Gasen zusammenmischte, welche dabei gänzlich verschwanden. Sie folgerten hieraus, daß dieser Körper eine Verbindung von gleichen Massen Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff sey, mit welcher Annahme die Resultate einer unternommenen Analyse jedoch nicht stimmten. Da sie indessen selbst keinen großen Werth auf diesen Theil ihrer Arbeit zu legen schienen, so wurde die betreffende Verbindung seit der Zeit allgemein mit dem Namen *Chlor-Kohlenwasserstoff* bezeichnet.

Das Wasser ändert durch seine Verbindung mit anderen Körpern deren ursprüngliche Eigenschaften wenig, wie dieses die Mehrzahl der Hydrate beweisen. Diese Uebereinstimmung war es ohne Zweifel, welche *Berthollet* zu der Ansicht leitete, daß der Chlor-Kohlenwasserstoff mit den durch die Einwirkung des Chlors

auf den Alkohol und den Aether erhaltenen öligen Substanzen einerlei sey. Aber diese Meinung gründete sich auf keine Erfahrung und wurde auch von den Herren *Colin* und *Robiquet* bestritten.

Nach den späteren Versuchen des Herrn *Despretz* über die Producte der Einwirkung des Chlorgases auf den Alkohol und den Aether, soll man in diesen beiden Körpern zwei verschiedene ölige Flüssigkeiten erhalten, und zwar soll die, welche aus der Zersetzung des Alkohols hervorgeht, aus der Verbindung eines Volums Chlor mit zwei Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff entstehen.

Erstaunt über diese abweichenden Ansichten, habe ich behufs der Erlangung bestimmterer Kenntnisse über diese Verbindungen des Chlors mit dem gasförmigen und wasserhaltigen Doppelt-Kohlenwasserstoff, einige Versuche angestellt, deren vorzüglichste Resultate ich im Nachfolgenden mittheilen will.

Wirkung des Chlors auf den gasförmigen Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Ich kann zu der Beschreibung des Verfahrens, wodurch man den Chlor-Kohlenwasserstoff erhält, nichts hinzufügen; es ist vollkommen genügend.

Ich bewerkstelligte die Analyse auf dieselbe Weise wie *Colin* und *Robiquet*. Der Apparat bestand aus einer Porcellanröhre, an deren einem Ende ein kleiner Kolben mit Chlor-Kohlenwasserstoff befestigt war, während sich das andere Ende in einer mit Quecksilber gesperrte Entbindungsröhre ausmündete. Als die Röhre rothglühte, liefs ich den Chlor-Kohlenwasserstoff langsam verdampfen und sammelte das sich entbindende Gas. In der Röhre hatte sich etwas Kohle abgelagert.

Ich erhielt aus 3,7 Grm. des Oels 1,925 Litr. Gas, sehr nahe bestehend aus:

2 Vol. Chlorwasserstoffgas,
1 Vol. eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffgases.

Die Zusammensetzung dieses Gases blieb sich gleich vom Anfange der Operation an, bis kurz vor dem Ende. Im Anfange entsprach 1 Vol. desselben:

2 Vol. Wasserstoffgas
0,60 Vol. Kohlenstoffdampf.

Als ich die letzten Antheile des Hydrocarburets verdampfte, wurde das Gas sehr nahe zusammengesetzt befunden aus:

2 Vol. Wasserstoffgas
0,50 Vol. Kohlenstoffdampf.*)

Diese Veränderung stimmt mit der bekannten Eigenschaft des Oelgases überein, desto mehr Kohlen-

*) Die näheren Resultate der bei dieser Operation erhaltenen Kohlenwasserstoffgases, waren:

Gas im Anfange der Operation erhalten	„	20 Vol.
Sauerstoffgas	„ „ „	107 —
Nach der Verbrennung im Eudiometer		
blieben zurück	„ „ „	87 —
Nach der Behandlung mit Kali	„ „	75 —

daraus folgt:

Sauerstoff verbraucht im Ganzen	32 Vol. nämlich
zur Bildung von Kohlensäure	12 Vol. = 12 Vol. Kohlendampf
zur Bildung von Wasser	„ 20 — = 40 — Wasserstoffgas
20 Vol. des analysirten Gases	{ 40 — Wasserstoffgas
	{ 12 — Kohlenstoffdampf
1 Vol. — — — —	{ 2 — Wasserstoffgas
	{ 0,6 — Kohlenstoffdampf.

Zweiter Versuch.

Gas am Ende der Operation	„ „	24 Vol.
Sauerstoffgas	„ „ „	70 —
Erster Rückstand nach der Verbrennung	„	44 —
Zweiter Rückstand nach der Behandlung mit		
Kali	„ „ „ „	32 —

stoff abzusetzen, je länger und je stärker es erhitzt wird; es geht hieraus auch hervor, daß die Zusammensetzung dieses Gases, je nach dem Hitzgrade, welchem es ausgesetzt gewesen, auch verschieden seyn wird.

Vergleichen wir nun diese Resultate mit der über die Zusammensetzung des Chlor-Kohlenwasserstoffs bestehenden Hypothese, *) so finden wir: daß in Folge dieser Hypothese 3,7 Grm. Chlor-Kohlenwasserstoff an Chlor-Wasserstoff $\frac{1}{4}$ mehr, und an Kohlen-Wasserstoff $\frac{1}{4}$ weniger hätten liefern müssen, als die Analyse an diesen Gasen ergeben hat, vorausgesetzt nämlich, daß 1 Vol. des Kohlenwasserstoffs 2 Vol. Wasserstoff enthalte.

Wie man sieht, so stimmen die Resultate, welche ich erhielt, nicht mit der bestehenden Hypothese überein, daß das Volum des Chlors, welches vom Doppelt-Kohlenwasserstoff absorbirt worden ist, vollständig in die Zusammensetzung des Hydrocarburets eingegangen sey.

Eine beträchtliche Menge des Chlors ist in der Verbindung verschwunden; ich habe mich mit dessen Aufsuchung beschäftigt.

Daraus folgt:

Sauerstoff, verbraucht im Ganzen	= 38 Vol.
zur Bildung der Kohlensäure	12 Vol. = 12 Vol. Kohlenstoffdampf
zur Bildung von Wasser	„ 26 — = 52 — Wasserstoffgas
24 Vol. des analysirten Gases	{ 52 Vol. Wasserstoffgas
	{ 12 — Kohlenstoffdampf
1 Vol. — — — —	{ 2,16 — Wasserstoffgas
	{ 0,50 — Kohlenstoffdampf

*) Zufolge der bestehenden Hypothese sind:

3,7 Grm. Chlor-Kohlen- { 2,605 Grm. Chlor
Wasserstoff = { 1,095 — Kohlenwasserstoff

entsprechend 0,83 Litr. von jedem.

Nun sind 0,83 Litr. Chlor = 1,660 Litr. Chlorwasserstoff.

Wenn man die Verbindung des Chlors mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff über Wasser bewerkstelligt, so wird dieses bald stark sauer, wenn man auch vorher das Kohlenwasserstoffgas mit einer Auflösung von Aetzkali gewaschen und das Chlor über eine Schicht von Chlorkalk geleitet hat, um sowohl das eine, als auch das andere dieser Gase von aller mit fortgerissenen Säure zu befreien.

Dieses saure Wasser, mit Kalibicarbonat gesättigt, liefert nach Verdampfung bis zur Trockne und Glühen des Rückstandes eine Menge Chlorkalium, dessen Chlorgehalt die Hälfte von dem während der Operation absorbirten ist. *)

Nachdem nun diese Art der Einwirkung des Chlors auf das Oelgas erkannt war, so wurde es leicht eine Theorie des Vorgangs aufzustellen. Denn angenommen: es sey eine Mischung von 4 Raumtheilen oder Atomen von jedem Gase, so wird von den 4 Atomen des

Doppelt-Kohlenwasserstoffs = $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ At. Kohlenstoffdunst} \\ 8 \text{ „ Wasserstoff} \end{array} \right.$
ein Atom, dem Chlor 2 Atome Wasserstoff abtreten,

Anderseits:

1,095 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff,	
oder 0,83 Litr. „	= 0,056 Grm. Wasserstoff
0,83 Litr. Chlor erfordern zur Bildung	
von Chlor-Wasserstoff	= 0,028 —
	Rest = 0,028

und 0,028 Grm. Wasserstoff = $\frac{0,028}{2}$ Litr. = 0,015 Litr. Doppelt-Kohlenwasserstoff.

*) Es trifft sehr oft der Fall ein, daß, wenn die Entwicklung des Kohlenwasserstoffgases etwas rasch vor sich geht, schwefelige Säure mit durch die Kalilauge herübergeführt wird. Das erhaltene Gas ist übrigens in allen Fällen stark riechend.

wodurch 2 At. Chlorwasserstoff entstehen, während 1 At. Kohlenstoffdampf mit 2 At. Chlor, 1 At. Chlor-kohlenstoff erzeugt.

Die übrigen 3 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff vereinigen sich mit dem Chlorkohlenstoff zu der öligen Substanz, deren Atomgewicht aus der Addition von 3 At. Oelgas und 1 Atom Chlorkohlenstoff entspringt, und demnach = 785,8368. Zu gleicher Zeit werden sich noch 2 At. Chlorwasserstoff = 455,1296 gebildet haben.

Das Gewicht dieser beiden Körper entspricht nun dem von 4 At. Chlor und 4 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Die Mengen, welche ich erhielt, stimmen vollkommen mit diesen Zahlen überein. *)

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung der

Folgendes sind die Einzelheiten eines unter den ungünstigsten Umständen veranstalteten Versuchs:

22,6 Grm. öliger Substanz erhalten = 12,7 Grm. Chlor

Die saure Flüssigkeit mit Kalibicarbonat gesättigt,
eingedampft und geglüht, lieferte eine Masse,
an Gewicht „ „ „ „ = 102,80 Grm.

Aus der Lösung dieser Substanz wurde mit Chlorbarium erhalten:

16 Grm. kohlensauren Baryt = 11,233 Grm.
geschmolzenen kohlensauren Kali's

47,2 Grm. schwefelsauren Baryt = 35,32 Grm.
schwefelsauren Kali's

Das entsprechende Chlorkalium = 29,8 Grm.

Im Ganzen abzuziehen 76,05

Rest „ 26,45.

26,45 Grm. Chlorkalium „ = 12,6 Grm. Chlor.

*) 4 At. Chlor = 221,325 × 4 „ = 885,3000

4 „ Oelgas = 88,9166 × 4 „ = 355,6664

1240,9664.

öligem Substanz mit den Resultaten der Analyse, wo, wie wir gesehen haben, Chlorwasserstoff, gekohltes Wasserstoffgas und Kohle erzeugt wurde. Nun entstehen

3 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoffgas aus:

3 At. Kohlenstoff

6 At. Wasserstoff

1 Atom Chlorkohlenstoff aus:

1 At. Kohlenstoff

2 At. Chlor.

Das Chlor zersetzt 1 Atom Oelgas, entzieht ihm 2 At. Wasserstoff und bildet damit 2 At. Chlorwasserstoff. Jedes dieser Gase scheidet 1 Atom Kohlenstoff aus, welche sich in der Röhre absetzen, und 2 Atome Kohlenwasserstoff werden frei.

Dieses ist das erste Resultat aus der Zersetzung dieser öligen Substanz. *)

Der Doppelt-Kohlenwasserstoff wird seinerseits in Folge der Erhitzung mehr oder weniger verändert;

geben 1 Atom ölicher Substanz, bestehend aus:

3 At. Oelgas „ „ „ „	= 266,7498	} = 785,8368
1 At. Chlor-Kohlenstoff =	2 At. Chlor „ = 442,650	
	1 „ Kohlenstoff = 76,487	
und 2 At. Chlorwasserstoff „ „ „	= 155,1296	
	1240,9664	

*) 1 Atom ölicher Substanz „ „ = 785,8368

aus dessen Zersetzung entstehen:

2 At. figirten Kohlenstoffs, nämlich:

1 Atom aus dem Chlor-Kohlenstoff = 76,487	} = 152,874
1 „ aus der Zersetzung eines Atom Oelgases durch 2 At. Chlor „ „ = 76,487	
2 „ Chlorwasserstoff „ „ „ = 155,1296	
2 „ Oelgas „ „ „ = 177,8332	
	785,8368

es scheidet sich Kohlenstoff aus, dessen Menge je nach dem Hitzgrade abweicht, während der Wasserstoff in Folge derselben Ursache den Dichtigkeitszustand, welchen er im Kohlenwasserstoff hatte, behalten oder verlieren muß.

In allen Fällen muß eine Menge Wasserstoff erhalten werden, welche 2 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff entspricht.

Nach diesen Datis werden die Mengen der Gase nach Raumtheilen betragen:

für 2 At. Chlorwasserstoff 4 Vol.
 „ 2 At. Oelgas 2 Vol.*)

In dem angeführten Versuche befand sich der Wasserstoff des erhaltenen Gases in demselben Zustande der Verdichtung, wie im Oelgase; 2 Vol. desselben entsprachen daher 2 Vol. des letzteren.

Es mußten demnach 3,7 Grm. der öligen Substanz, welche analysirt war, nach der Rechnung liefern:

	Berechnet.	Erhalten.	Unterschied.
Chlorwasserstoffgas	1,321 Liter.	1,255 Liter.	0,066 Liter.
Kohlenwasserstoffgas	0,660 —	0,670 —	0,010 —

Diese Unterschiede, welche für

den Chlorwasserstoff 5 p. C.

den Kohlenwasserstoff $1\frac{1}{2}$ „ „

betragen, liegen innerhalb der Gränzen der Genauigkeit, die ein Versuch dieser Art zuläßt.

Es ist noch zu bemerken, daß in der Analyse der Herren *Robiquet* und *Colin* die Volumina der beiden

*) 1 At. ölicher Substanz liefert bei der Zersetzung:

455,1296 Gew. von 2 At. Chlorwasserstoff
 1,6205 Grm. Gew. eines Litre von diesem Gase = 279 Vol. = 2

177,8332 Gew. von 2 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff
 1,2752 Grm. Gew. eines Litre von diesem Gase = 139,5 Vol. = 1

erhaltenen Gase sich ebenfalls in demselben Verhältnisse befanden, und daß, in der Voraussetzung, daß von ihnen aufgefangene Kohlenwasserstoffgas habe dieselben Portionen Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die bei seiner Analyse angewandte Menge Sauerstoff zu klein war, um eine vollständige Verbrennung zu bewirken. Es scheint demnach außer Zweifel zu seyn, daß der Chlor-Kohlenwasserstoff sich keinesweges als eine Verbindung von

1 At. Chlor

1 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff

verhält, sondern vielmehr der Verbindung von

1 At. Chlorkohlenstoff

3 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff

entspricht.

Wirkung des Chlors auf den Alkohol.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, bestand aus einem Kolben zur Entwicklung des Chlors und vier Flaschen. Die erste enthielt Chlorcalcium, die zweite Alkohol, die dritte Wasser und die vierte Chlorkalkauflösung. Das Wasser war bestimmt die erzeugte Kohlensäure zu absorbiren, und die Chlorkalklösung sollte die sich etwa entwickelnde Kohlensäure sättigen.

Wenn ein Strom Chlor sehr langsam in reinen Alkohol geführt wird, so verschwindet das Gas anfänglich gänzlich, und es lagert sich im unteren Theile der Flasche eine ölige Flüssigkeit von grünlichem Ansehn. Die Absorption nimmt nach und nach ab und hört erst nach einigen Tagen gänzlich auf, wenn die Blasen beim Durchgange durch die Flüssigkeit an Volumen zunehmen.

In diesem Zeitpunkt enthält die Flasche, worin

der Versuch Statt fand, zwei Flüssigkeiten. Dem unteren Theil nimmt eine ölige Flüssigkeit ein, welche ungefähr ein Drittel des Ganzen beträgt, auf diese schwimmt ein ranchendes, sehr saures Fluidum. Durch Anwesenheit eines geringen Ueberschusses von Chlor können beide Flüssigkeiten etwas grünlich gefärbt werden.

Die Gewichtszunahme der Flaschen, welche den Alkohol und das Wasser enthalten, zeigt die Menge des absorbirten Chlors an.

Die Menge des erzeugten Chlorwasserstoffs wird durch das Chlorkalium angezeigt, welches durch Sättigung der sauren Flüssigkeiten mit Kalibicarbonat, Abdampfung bis zur Trockne und Glühen des Rückstandes erhalten worden ist.

Wenn man die beiden Flüssigkeiten, welche aus der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entstehen, von einander trennt, und die leichtere mit Wasser mischt, so sondert sich eine ölige Substanz ab, welche der schwereren Flüssigkeit vollkommen ähnlich ist, ein Antheil bleibt jedoch im Wasser aufgelöst; dieser ist verschieden groß, je nach der Menge des Chlorwasserstoffs, welches ihm als Auflösungsmittel dient. Um diesen Antheil annäherungsweise zu bestimmen, habe ich die beiden Flüssigkeiten in der Flasche gewogen. Ich habe mittelst Wasser von der oberen eine bestimmte Menge der öligen Flüssigkeit abgeschieden; die Säure habe ich mit Kalibicarbonat gesättigt. Deren Gewicht und das des Wassers, womit sie gemischt war, wurde durch die Menge des erhaltenen Chlorkalium's angezeigt.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die ölige

Substanz sich auf keine merkliche Weise im kalten Wasser auflöste, selbst wenn dieses in großer Menge genommen wurde, so bereitete ich eine Mischung aus dieser Substanz, gasiger Säure und Wasser in denselben Verhältnissen, worin sie sich in der Flasche befand. Durch Zusatz von Wasser löste sich von der ölgigen Substanz eine Gewichtsmenge auf, welche nicht viel weniger betrug, als erforderlich war, um eine gleiche Quantität, als die, welche der Doppelt-Kohlenwasserstoff des Alkohols erzeugen würde, zu ergänzen.

Die, in der letzten Flasche, während der Operation gesammelte Kohlensäure beträgt zu wenig, um in Betracht gezogen zu werden; sie rührt wahrscheinlich von dem Mangan her.

Man erkennt auf diese Weise:

Dafs die Totalmenge des mit dem Alkohol verbundenen Chlors, dem Raume nach, dem in dieser Flüssigkeit enthaltenen Doppelt-Kohlenwasserstoff gleich ist.

Dafs die Hälfte des Chlors in Chlorwasserstoff umgewandelt wird, während die andere Hälfte dazu dient, eine ölige Materie von demselben specifischen Gewicht als der Chlor-Kohlenwasserstoff zu erzeugen.*)

*) Die Einzelheiten einer Operation sind folgende:

50 Grm. Alkohol von 0,792 Dichte bei 20° C. = 30,56 Doppelt-Kohlenwasserstoff

30,56 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff =

	berechnet	erhalten	Unterschied
Chlor	76	79	3 bis 4½ p.C.
Chlor zur Bildung von Chlorwasserstoff	58	41,37	3,57—7 p.C.
Ölige Substanz von 38 Grm.			
Chlor erzeugt	67,3	64	3,3—4½ p.C.

Diese Resultate beweisen demnach:

- 1) dass das Chlor eine ähnliche Wirkung auf den Alkohol wie auf das Oelgas ausübt;
- 2) dass die elementare Zusammensetzung der, mittelst des Alkohols erhaltenen, öligen Substanz dieselbe ist wie die des Chlor-Kohlenwasserstoffs.
- 3) dass das Wasser des Alkohols bei dieser Einwirkung ganz ohne allen Einfluss ist.

Diese Resultate wird man stets erhalten, wenn man bei einer, wenig über 0° erhöhte Temperatur arbeitet, das Chlor sparsam einströmen lässt und endlich für eine vollständige Sättigung Sorge trägt. Lange, noch ehe dieser Zeitpunkt erreicht ist, scheint die Operation schon beendet zu seyn, weil man Gasblasen den ganzen Apparat durchstreichen sieht. Bei meinen ersten Versuchen theilte ich selbst diese Ueberzeugung, aber ich erhielt ein Oel, welches an Menge und Dichte

Die Bestimmung des Oels geschah folgendermaßen:

47,77 Grm. wurden unmittelbar oder durch Vermischen der sauren Flüssigkeit mit Wasser erhalten.

16,33 Grm. wurden als in säurehaltigem Wasser aufgelöst angenommen, weil 50,4 Grm. Säure von 1,16 spec. Gewicht, wie die in der Flasche zurückgebliebene, die Lösung von 16,33 Grm. des Oels in Wasser vermittelten.

Der Ueberschuss an Chlorwasserstoff erklärt sich, wie man weiter unten sehen wird, aus der Wirkung der Wärme auf das in den wässerigen Flüssigkeiten zurückgebliebene Oel.

2,15 Grm. des Oels, auf dieselbe Weise wie der Chlor-Kohlenwasserstoff analysirt, lieferten:

785 Cub.-Centim. Kohlenwasserstoffgas, enthaltend ein gleiches Vol. Wasserstoffgas =

893 C. C. Doppelt-Kohlenwasserstoff = 0,5 Grm.

368 — Chlorwasserstoffgas = 0,596 —

Chlorwasserstoff condensirt zwischen 597° Decigrm. = 0,677 —

2 At. Kohlenstoff, entsprechend (berechnet) = 0,427 —

insgesamt 2,200.

variirte. Ich wurde dadurch veranlaßt, die Umstände der Sättigung näher zu erforschen, und ich konnte von da ab stets gleichartige Producte erhalten.

Man sieht leicht ein, daß die noch mit Alkohol verbundene ölige Materie Herrn Despretz bei seinen Versuchen viel größere Mengen Doppelt-Kohlenwasserstoffgas liefern mußte, als wirklich in dem Producte aus der vollständigen Zersetzung des Alkohols enthalten sind. *)

Wirkung des Chlors auf den Aether.

Der Aether ist gleich wie der Alkohol, das Resultat einer Verbindung von Wasser mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff, aber in anderen Verhältnissen. Aus der Analogie dieser Zusammensetzung konnte man schon im Voraus schließen, daß die Wirkung des Chlors auf beide Körper einerlei seyn würde.

Zu den Versuchen diente derselbe Apparat, wie in den vorhergehenden. Da sorgfältig darauf gesehen wurde, die Temperatur des Aethers auf 0° oder darunter zu erhalten, den Strom des Chlors sehr zu mäßigen und die Operation bis zur vollständigen Sättigung fortzusetzen, so ging aller erzeugter Chlorwasserstoff in die das Wasser enthaltende Flasche über. In der Flasche, worin sich der Aether befand, blieb nur eine mit Chlor imprägnirte, hiervon auch grünlich

*) Herr Pfaff hat in einer Abhandlung, welche, seitdem ich gegenwärtige Arbeit in der physikalischen Gesellschaft vortrug, erschienen ist (dieses Jahrb. Bd. XXV. S. 204), die aus der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entstehende Substanz untersucht. Aus der Menge des angewandten Chlors und dem spec. Gewicht von 1,084, welches er dieser Substanz beilegt, ist es ersichtlich, daß er eine unvollständige, nicht vollendete Zersetzung des Alkohols erhalten habe.

gesammelte Flüssigkeit zurück, von derselben Dichte als das Hydrocarburet. Die Trennung der Säure von der öligen Substanz war demnach vollständig bewirkt. Die Gewichtszunahme der Flaschen, welche das Wasser und den Aether enthielten, gab die Menge des absorbirten Chlors an; sie war dem Raume nach gleich dem Gehalte des Aethers an Oelgas. Die erzeugte Salzsäure enthielt die Hälfte hiervon.

Die Menge der öligen Substanz ist gleich der Menge von Chlor-Kohlenwasserstoff, welche der Doppelt-Kohlenwasserstoff des Aethers erzeugen könnte.

Die Menge der gesammelten Kohlensäure ist ganz unbedeutend. — Das Wasser des Aethers bleibt bei der Wirkung des Chlors unthätig.

Die Wirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff bleibt demnach dieselbe, der letztere möge als Gas, als Aether oder als Alkohol angewandt werden. *)

Wenn nun einerseits diese Wirkungsweise des Chlors auf den Aether, bei Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmafsregeln sehr leicht erkannt wird, weil sich die erzeugte Säure wegen der geringen Menge Wassers, welche der Aether enthält, leicht von der öligen Substanz abscheidet, so kann anderseits die Vernachlässigung auch nur einer Vorsichtsmafsregel die Erzeugung von ganz abweichenden Producten herbeiführen.

*) 40 Grm. Aether v. 0,712 Dichte bei 24° C. = 32 Grm. ölbildendes Gas			
32	— ölbildendes Gas	.	= 80 — Chlor
30	— Chlor	.	= 70,84 — ölige Substanz.
Ich erhielt	.	.	= 73,3 — — —
Unterschied	.	.	= 2,46 — oder 3 p.C.

Bei der Bildung unvollständiger Substanz in Dichtigkeit und Menge. Findet das Durchströmen des Gases auf eine zureiche Weise statt, so wird ein Theil des Aethers zu dem Wasser herübergeführt, wo das Chlor nur unvollständig wirkt. Steigt die Temperatur: so findet zwischen dem, auf Kosten eines Theils Aethers, entstandenen Chlorwasserstoff und den Elementen eines andern Anthells Aethers, eine Reaction Statt, und es erzeugt sich Salzäther. Dieser Umstand ereignete sich in einem meiner Versuche.

Diese sämtlichen Ursachen möglicher Abweichungen erklären zu Genüge die Verschiedenheit zwischen Herrn Despretz's und meinen Resultaten.

Eigenschaften der öligen Substanz.

Wenn es nun gleich bewiesen scheint, daß die, mittelst dieser drei Reihen von Versuchen erhaltene ölige Substanz aus der Verbindung eines Atoms Chlorkohlenstoffs mit drei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff entsteht, so zeigten sie doch einige Verschiedenheiten, welche Anlaß gaben, die von Berthollet ausgesprochene Meinung über ihre Identität zurückzuweisen.

Die mittelst des ölbildenden Gases erhaltene Substanz behält unter Wasser ihre gelbliche Farbe, hat einen süßen, durchdringenden Geschmack und sehr angenehmen Geruch. Die mit den Hydraten des Doppelt-Kohlenwasserstoffs erhaltenen Substanzen weichen kaum von einander ab, aber ihr Geschmack ist viel schärfer als bei der vorigen, und ähnelt sehr dem der Pfeffermünze. Ihr Geruch ist ebenfalls durchdringender. Unter Wasser aufbewahrt erscheinen sie nach einiger Zeit gänzlich ungefärbt. Die mit Aether erhaltene

Verbindung wird schwarz, indem sie kohligen Chlorwasserstoff abgibt. Der Luft ausgesetzt stoß sie nach einiger Zeit salzsäure Dämpfe aus, und färbt sich etwas. Dieses findet in einem weit höheren Grade Statt als bei dem Chlor-Kohlenwasserstoff.*)

Die Cyanwasserstoffsäure zeigt ähnliche Abweichungen, obgleich sie dabei ihre wesentlichsten chemischen und physicalischen Eigenschaften beibehält. Jedermann weiß, daß die nach dem Verfahren von Scheele, Gay-Lussac und Fauquelin bereitete Säure sich sehr leicht zersetzt. Weniger bekannt ist es aber, daß die, welche man aus dem Berlinerblau oder dem eisenhaltigen blausauren Kalium mittelst Schwefelsäure (ein Verfahren, welches zuerst von Wastmuth angegeben worden ist), erhält, mehrere Jahre hindurch ihre Klarheit, ihren Geruch und die Eigenschaft, blausaure Salze zu bilden, zu erhalten fähig ist, obgleich sie mit Wasser bis zu einer Dichtigkeit von 0,945 verdünnt ist.

Der Verfasser entwickelt hier im Betreff der Blausäure unstreitig eine irrige Ansicht. Wenn zwischen der Blausäure und dem nach verschiedenen Weisen bereiteten Chloräther ein analoges Verhalten obwaltet, so kann es nur in der Beziehung Statt finden, daß beide Körper die gemeinschaftliche Eigenschaft haben, durch ein oder das andere Verfahren, mehr oder weniger leicht vollkommen rein dargestellt werden zu können. Wenn die eine oder die andere Blausäure leicht eine freiwillige Zersetzung erleidet, so hat diese entweder schon während der Operation in Folge des fehlerhaften Verfahrens ihren Anfang genommen, oder das zur Auflösung der gasförmigen Säure verwandte Menstruum war nicht rein. Ich habe vor einiger Zeit, eine, diesen Gegenstand betreffende Arbeit bekannt gemacht, (*Kastner's Archiv B. XIV. S. 88 ff.*) worin die verschiedenen zur Darstellung der Blausäure in Anwendung gekommenen Verfahrensarten geprüft, und mehrere Umstände, welche die nachherige freiwillige Zersetzung des Products einleiten können, hervorgehoben wurden. Zugleich habe ich daselbst ein Verfahren beschrieben, um eine bereits in Zersetzung begriffene Blausäure wieder vollkommen rein und haltbar darzustellen, sie mag ursprünglich bereit worden seyn, auf welche

Wenn man den Doppelt-Kohlenwasserstoff durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol bereitet und durch eine Auflösung von kautischem Kali leitet, so behält es demungeachtet einen aromatischen, sehr angenehmen Geruch, welcher viel Aehnlichkeit mit dem des Chlor-Kohlenwasserstoffs besitzt. Der von Sérullas so gut erforschte neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff besitzt einen ähnlichen, jedoch stärkeren Geruch und süßen Geschmack. Dieses verleitet mich zu der Meinung, welche ich jedoch durch keine positive Erfahrung unterstützen kann, daß das Oelgas beim Durchstreichen durch die Lauge eine kleine Menge schwefelsauren Kohlenwasserstoffs oder süßen Weinöls mit herübergeführt habe, welches dem Hydrocarburet den Geruch und den Geschmack ertheilt, wodurch es sich von den übrigen öligen Substanzen unterscheidet.

Aber wenn diese Körper in dieser Beziehung einige Verschiedenheiten zeigen, so besitzen sie doch andere wesentliche gemeinschaftliche Eigenschaften, nämlich:

Ein specifisches Gewicht zwischen 1,22 bis 1,24;

Große Löslichkeit in Alkohol und Aether.

Fast vollkommene Unlöslichkeit in Wasser, wenn man kein Zwischenmittel anwendet.

Löslichkeit in diesem Fluidum, wenn man sich der Salzsäure als Zwischenmittel bedient, wobei sie auch nach Sättigung der Säure aufgelöst bleiben.

Die auf die Weise, nach Abscheidung der Säure mit Vermeidung eines Ueberschusses des neutralisirenden Körpers, erhaltene wässrige Auflösung dieser Substanzen, besitzt die Eigenschaft, durch Erhitzen bis zum Sieden dunkeler zu werden und Dämpfe von

Salzsaure, welche mit Wasserdämpfen gemischt wird, auszustossen. Diese Zersetzung ist der erste Schritt zu der, welche Statt findet, wenn diese Substanzen dampfförmig durch eine glühende Porcellanröhre geleitet werden.

Schlussfolge.

Es geht aus den in dieser Abhandlung auseinander gesetzten Thatsachen hervor:

1) Dafs der unter dem Namen Chlor-Kohlenwasserstoff bekannte Körper keinesweges aus gleichen Verhältnissen Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff besteht, wie bisher angenommen war, sondern aus der Vereinigung eines Atoms Chlor-Kohlenstoffs mit drei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoffs.

2) Dafs die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol und den Aether ölige Substanzen erzeugt, welche rücksichtlich ihrer Zusammensetzung mit dem Chlor-Kohlenwasserstoff identisch sind.

3) Dafs das Wasser der Hydrate des Doppelt-Kohlenwasserstoffs auf die Einwirkung des Chlors keinen Einfluss ausübt.

Correspondenz-Nachrichten und andere vermischte Notizen.

1. Ueber naturgetreues Pflanzentrocknen,

Prof. Hünefeld in Greifswalde.*)

Ueber naturgetreues Pflanzentrocknen wollte ich Ihnen anfangs einen Aufsatz senden; allein dieser Gegenstand hat eine solche Anerkennung seines Werths gefunden, dafs ich von mehreren Seiten aufgefordert worden bin, eine Druckschrift daraus zu machen. — Mit Beibehaltung ihrer Stellung, Ausdehnung und Farben, und aller botanischen Charaktere werden die Pflanzen in *Lykopolium* mit salzsaurem Kalk getrocknet. Das neue Verfahren kostet weniger Zeit, bei weitem weniger Mühe, als das bisherige, und ist auch sonst nicht kostspieliger zu nennen, da man die Substanzen immer wieder gewinnen kann. — Man macht erst 1 Zoll

*) Aus einem Schreiben des Herrn Verfassers an den Herausgeber vom 17ten Oktober 1830.

hohe Lage von *Lykopolodium*, legt dann die Pflanzen darauf, oder stellt sie auch aufrecht, überschüttet dieselben mit *Lykopolodium* und macht eine neue Lage. Unten und oben hat man einige Lothe *Chlorcalcium* (in Schalen) angebracht. Der Kasten wird luftdicht verklebt, und so trocknen nun die Gewächse in 4 bis 8 oder 10 Tagen ohne Luft- und Lichteinfluss, und werden dann abgeblasen und mit einem Pinsel gereinigt. Dies Alles geschieht ganz leicht. Sie werden nun entweder in dichten, dunklen Schiebladen verwahrt, oder auch zwischen Papier gelegt u. s. w. Zuweilen fügte ich auch mit Vortheil (z. B. bei den leicht sich verändernden blauen Farben) eine Schale mit Gemengen aus Kalk und FeS bei. — Der Versammlung in Hamburg zeigte ich an, daß ich die ausführliche Anweisung in Ihrem Jahrbuche geben würde; bis zum Erscheinen der Schrift würde man aber nun vergebens darauf warten, wenn Sie nicht vielleicht die Güte hätten, mit Benützung des Vorstehenden, eine berichtigende Notiz zu geben.

2. Ueber krystallisirten *Polysphärit*,

vom

Prof. Dr. A. Breithaupt.*)

In Betreff des *Polysphärits* melde ich Ihnen nachträglich, daß derselbe auf Sonnenwirbel auch krystallisirt gefunden worden ist. Eine Kugel zeigt in diesem Falle auf der Oberfläche eine Menge kleiner walzen- und fälsförmig gebogener prismatischer Krystalle. Ob die Prismen hexagonale oder rhombische seyen, das läßt sich zur Zeit nicht entscheiden. Von Blei-Spath-Krystallen kenne ich indess keine ähnliche Zusammensetzung.

3. Verkauf von Tellurerzen.

Das S. 482—484 des vorigen Bandes dieser Zeitschrift angekündigte Tellur haltige Wismuth-Erz ist bei Kunz et Pfanzert, unter den Tuchlauben in Wien, à 2 F.C.M. pro Loth, sowohl für Chemiker als auch für Mineralien-Sammler, zu erhalten; drei Loth desselben enthalten ein Loth Tellur-Metall. D. H.

*) Aus einem Schreiben an den Herausgeber d. d. Freiberg am 15ten Nov. 1880.

Schlusswort und Ankündigung

einer neuen Reihe des Jahrbuchs der Chemie und Physik, so wie eines Gesamt-Registers über die bis jetzt erschienenen sechzig Bände dieser Zeitschrift.

Die Entdeckung des Elektromagnetismus durch *Oersted* gab im Jahr 1821 Veranlassung zur Eröffnung einer neuen Reihe von Bänden dieser Zeitschrift unter besonderem Titel, weil mit dieser Entdeckung eine neue Epoche der Physik und Chemie begann. Es handelte sich nämlich von Mittheilung merkwürdiger, obwohl *vorübergehender* Eigenschaften an alle Körper, so lange sie von der Elektrizität durchströmt werden, wobei magnetische Anziehungen und Abstosungen auf eine eigenthümliche, zuvor in der Art nicht zu ahnende Weise hervortreten. Bald darauf lehrte *Dübereiner* andere, in chemischer Hinsicht sehr merkwürdige, *auch blos vorübergehende* Eigenschaften einigen Metallen mittheilen, namentlich der Platina, wodurch sie fähig gemacht wird Knallluft zu Wasser zu condensiren, was offenbar durch irgend eine Anziehung (welchen Namen man ihr auch geben mag) geschieht, die der Natur der Platina ursprünglich nicht eigenthümlich ist, der sie aber auf verschiedene Weise, insbesondere durch eine nur ganz kurze Zeit dauernde Erhitzung, für längere Zeit fähig gemacht werden kann. Es war zu erwarten, dass diese Entdeckung eine durchgreifende seyn werde durch das ganze Gebiet der Chemie. Auf eine ganz neue Weise aber wurden wir durch *Stromeyer's* vergleichende chemische Untersuchung der Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure aufmerksam gemacht auf die *blos vorübergehend* einigen Körpern, insbesondere durch Erhitzung, bei unverändert bleibender chemischer Zusammensetzung, mitzuthellenden neuen Eigenschaften. Wenn unter diesen veränderten Eigenschaften auch die Abänderung chemischer Anziehung und Verwandtschaft, (so dass derselbe Körper in vorübergehend veränderten Zuständen sich selbst ausscheidet) ja sogar veränderte Sättigungscapacität gehört, wie beides *Stromeyer* zuerst aussprach: so ist diese Entdeckung noch durchgreifender für das ganze Feld der Chemie. Schon

dieses ist Epoche-machend, daß die chemische Forschung sich auf diesen, in physikalischer Hinsicht so wichtigen, Punkt gerichtet hat, und also die Chemie, gemäß ihrem gegenwärtigen Standpunkte, nicht bloß auf materielle Zusammensetzung, sondern auch auf vorübergehende Eigenschaften der Körper sich bezieht. Aus einem verwandten Gesichtspunkte reihen sich die neuesten wichtigen Versuche von *Berzelius* an über Traubensäure und Weinsäure und über eine Reihe heteromorpher, (wie es scheint) den isomorphen gegenüberstehender Körper. Es ist daher auf der Zeit, gleichsam um diese neue Epoche der Chemie freudig zu begrüßen, eine neue Reihe des Jahrbuches der Chemie unter dem Titel: „*Neues Jahrbuch der Chemie und Physik*“ zu eröffnen; nebenher aber soll der älteste Titel dieser, seit dem Jahr 1811, (von der für Stöchiometrie durch die vortrefflichen Analysen von *Berzelius* neu beginnenden Epoche an) nun *sechzig* Bände umfassenden, Zeitschrift für die Besitzer der älteren Reihe fortlaufend beigegeben werden.

Zugleich wird ein *Gesammt-Register* der bis jetzt erschienenen *sechzig* Bände angekündigt. Und eben deshalb unterbleibt der Anhang eines Registers an die letzten *sechs* Bände, das nach kurzer Zeit bloß im Hauptregister wieder abgedruckt werden mußte, zum Nachtheile der Käufer, denen durch die ausführlichen Inhaltsanzeigen das Aufsuchen einzelner Notizen ohnehin mehr erleichtert ist, als in irgend einer Zeitschrift. Auch ist der den letzten *sechs* Bänden vorhergehende, als „*Zeitschrift des Vereines zur Verbreitung von Naturkenntniß*“ ein für sich bestehendes Ganze bildende, Abschnitt dieses Jahrbuches mit besonderen Registern versehen. Um so entbehrlicher schien also in diesem Augenblicke ein neues Specialregister, kurz vor dem Erscheinen des allgemeinen.

Das neue *Jahrbuch der Chemie und Physik* aber soll nach gleichem Plan und in demselben Geiste mit dem älteren fortgeführt werden, mit dem von den Lesern beifällig aufgenommenen Streben, Reihen von Abhandlungen, die gegenseitig Licht auf einander werfen, zusammenzustellen. Schon der verewigte *Gehlen* machte sich in einer früheren Reihe dieser Zeitschrift solche Zusammenstellungen zum Hauptaugenmerk, die uns noch jetzt eben so belehrend und erfreulich sind, wie seine sorgfältigen literarischen Nachweisungen, wodurch auch *Scherer's* noch älteres Journal einen bleibenden Werth sich erwarb. Denn offenbar besteht eine genaue Kenntniß der Naturwissenschaft gerade in der Vertrautheit mit ihrer Geschichte, welche zugleich den Zutritt zu ihr so ungemein erleichtert. Der Herausgeber einer Zeitschrift aber (durch das Interesse, das er

an so vielen Gegenständen zugleich zu nehmen hat; mannigfach gestört und abgezogen von eigenthümlichen praktischen Arbeiten) ist ohnehin zunächst auf literarische Thätigkeit angewiesen. Und gerade von dieser Seite hofft der Herausgeber sich nützlich machen zu können.

Mit doppelter Liebe und Freudigkeit kann derselbe gegenwärtig sich der Fortsetzung dieser Zeitschrift hingeben, nachdem so Manches, was seiner Thätigkeit störend entgegen trat, nunmehr glücklich beseitigt ist. Ein neuer Wirkungskreis hat sich dem Herausgeber bekanntlich seit nunmehr beinahe zwei Jahren eröffnet durch Begründung seines pharmaceutischen Institutes, welches sich eines glücklichen Fortganges und einer wachsenden Ausdehnung erfreut. In der That nahm diese Anstalt während ihrer ersten Einrichtung allerdings die Thätigkeit des Herausgebers in etwas ungewöhnlicher Weise in Anspruch, ohne jedoch, wie das bisherige regelmässige Erscheinen der einzelnen Hefte des Jahrbuches mit Anfange jeden Monats beweist, seiner Sorgfalt für diese Zeitschrift im Mindesten Abbruch zu thun, indem die freundlichste und dankenswertheste Unterstützung von Seiten achtbarer Mitarbeiter, bei erhöhter eigener Kraftanstrengung, dem Herausgeber die Erfüllung aller seiner vielseitigen Verpflichtungen möglich machte.

Auch ist es dem Herausgeber gelungen, in der Person des Herrn *Adolph Duflos*, der sich dem chemischen und pharmaceutischen Publicum durch mehrere gediegene wissenschaftliche Arbeiten längst vortheilhaft empfohlen hat, einen achtbaren, viel versprechenden Gehülfen bei der Leitung seines pharmaceutischen Institutes zu erwerben, indem sein Freund, *Friedrich Wach*, der ihn bisher in dieser Eigenschaft eben so gewandt als thätig unterstützte, eine ihm erfreuliche Anstellung erhalten hat. Hr. *Duflos* hat jetzt schon angefangen auch für das Jahrbuch thätig zu seyn, und ist bereit demselben noch in anderer Weise nützlich zu werden, insofern er nämlich, da er, obwohl in Deutschland gebildet, französisch als Muttersprache mit Leichtigkeit schreibt, gern erbötig ist, den mehrfach ausgesprochenen Wünschen einiger Mitarbeiter entgegen zu kommen und Auszüge aus deren Mittheilungen, nach zuvor genommener Abrede, in französischer Sprache für das Ausland abzufassen.

Zarte Rücksichten, um jeden Schein unfreundlicher Collision mit anderen achtungswerthen Zeitschriften verwandter Natur zu vermeiden, bestimmen den Herausgeber auch diesmal keine specielle Aufforderungen an einzelne Männer ergehen zu lassen, deren thätige Mitwirkung ihm allerdings sehr wün-

schonwerth seyn würde. Unsere Zeitschrift hat einmal ihr eigenthümliches festgehaltenes Feld, und es ist zu erwarten, daß solches mehr als andere Rücksichten diejenigen zu Mittheilungen einladen werde, welche mit Beziehung auf die Wissenschaft und das Publicum den Wunsch mit uns theilen, daß jede Zeitschrift sich streng innerhalb gewisser, nicht allzuweit auszudehnender Grenzen halten möge.

Beim Beginn einer neuen Reihe des Jahrbuches hält es der Herausgeber aber ganz besonders für Pflicht, den geehrten Mitarbeitern für das Vertrauen und den thätigen Beistand, mit welchem sie ihn bisher beehrten, im Namen der Wissenschaft nicht minder als in seinem eigenen, öffentlich den verbindlichsten Dank auszudrücken und um die Fortdauer ihrer wohlwollenden Theilnahme auch in Zukunft zu bitten. Von selbst versteht es sich übrigens, daß der frühere Herausgeber und Begründer dieser Zeitschrift, mein lieber *Schweigger*, auch in Zukunft fortfahren wird, mit seinem Rathe mir freundlich zur Seite zu stehen.

Endlich ist am Schlusse dieser Zeilen auch noch der achtbaren Buchhandlung, welche die letzten beiden Jahrgänge dieser Zeitschrift besorgte und auch für die Zukunft die Sorge für den Verlag derselben übernommen hat, der wohlverdiente Dank darzubringen für die Uneigennützigkeit, womit sie billigen Wünschen in Hinsicht auf die äußere Ausstattung dieses Werkes entgegenzukommen sich beeilte, so wie überhaupt für die vertrauenerweckende Thätigkeit, Sorgfalt und Umsicht, mit welcher sie bisher desselben so freundlich sich angenommen hat.

Halle am 28sten November 1830.

Dr. Franz Wilhelm Schweigger-Seidel.

Fig. 2.

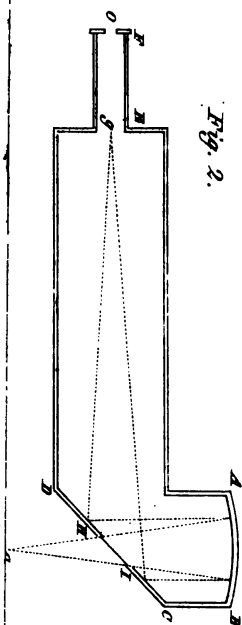


Fig. 3.

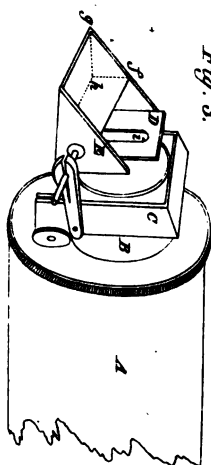




Fig. 2.

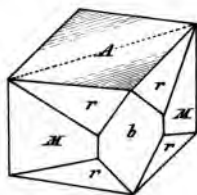


Fig. 5.

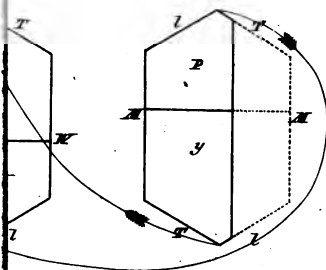
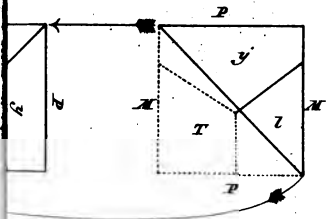


Fig. 8.



Taf. IV.

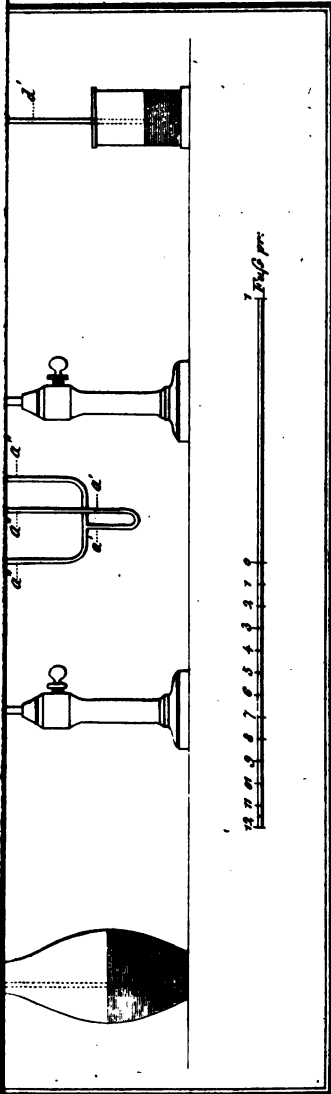


Fig. 2.

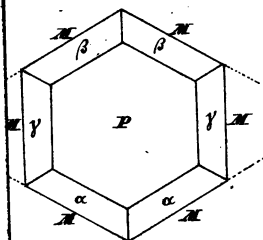
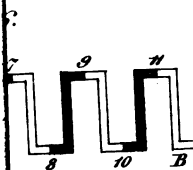
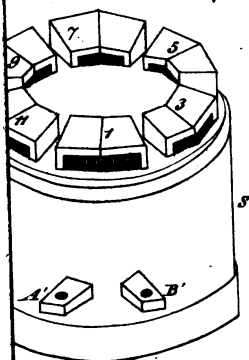


Fig. 5.



DO NOT CIRCULATE

A 589801

Diner

UNIVERSITY OF MICHIGAN



3 9015 06714 13

DO NOT CIRCULATE